

Spektroskopische Untersuchungen zur Dotierung von polykristallinen CdTe-Schichten für Solarzellen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplomphysiker Christian Kraft
geboren am 01. September 1982 in Staaken/Berlin

Gutachter:

1. Prof. Dr. Werner Wesch, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Roland Scheer, Martin-Luther-Universität Halle
3. Prof. Dr. Andreas Klein, Technische Universität Darmstadt

Tag der Disputation: 29.11.2011

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen.....	5
2.1 Eigenschaften von Cadmiumtellurid.....	5
2.1.1 Gitterstruktur und Defekte.....	5
2.1.2 Phasendiagramm und chemische Eigenschaften.....	6
2.1.3 Elektrooptische Eigenschaften.....	8
2.2 Anwendungen.....	9
2.2.1 Herstellung und Aufbau einer Cadmiumtellurid Solarzelle.....	9
2.2.2 Aktivierung.....	11
2.2.3 Strom-Spannungskennlinie einer Cadmiumtellurid-Solarzelle.....	12
2.2.4 Kennlinienanalyse durch Modellrechnungen.....	13
2.2.5 Dotierung durch Ionenimplantation.....	15
2.2.6 Dotierung durch Koverdampfung.....	15
2.3 Stand der Forschung zur Photolumineszenz von Cadmiumtellurid.....	17
2.3.1 Photolumineszenz an Einkristallen.....	19
2.3.2 Polykristallines Material.....	20
3 Methoden.....	22
3.1 Grundlagen der Photolumineszenzspektroskopie.....	22
3.1.1 Mögliche Übergänge.....	22
3.1.2 Photolumineszenzanregungsspektroskopie.....	26
3.1.3 Phononenrepliken.....	27
3.2 Strom-Spannungscharakteristik einer Solarzelle.....	28
4 Experimentelle Details.....	31
4.1 Experimenteller Aufbau des PL Messplatzes.....	31
4.2 Experimenteller Aufbau des IU Messplatzes.....	32

4.3 Herstellung von CdTe-Schichten im CSS-Verfahren.....	32
4.4 Herstellung von CdTe-Schichten durch physikalische Verdampfung.....	33
4.4.1 Aufbau und Geometrie eines neuen Anlagenkonzeptes.....	33
4.4.2 Weitere Eigenschaften des Quellsystems.....	37
5 Untersuchung chemisch behandelter Proben.....	38
5.1 Unbehandelte Proben.....	38
5.1.1 Analyse des Übergangs bei 1,55 eV.....	40
5.1.2 Analyse des Übergangs bei 1,479 eV.....	42
5.1.3 Analyse des Übergangs bei 1,324 eV.....	44
5.2 Nachbehandelte Proben.....	46
5.2.1 Thermisch nachbehandelte Proben.....	46
5.2.2 Mit Chlor nachbehandelte Proben.....	50
5.2.3 Solarzellen.....	56
5.3 Betrachtung der exzitonischen Lumineszenz	58
5.3.1 Photolumineszenz des exzitonischen Übergangs.....	58
5.3.2 Photolumineszenzanregungsspektroskopie am exzitonischen Übergang.....	61
5.4 Zusammenfassung von Kapitel 5.....	64
6 Untersuchung an ionenimplantierten Proben.....	67
6.1 SRIM-Simulationen der Implantationen mit Phosphor und Argon.....	67
6.2 Implantationen mit Phosphor.....	69
6.3 Implantationen mit Argon.....	75
6.4 Zusammenfassung von Kapitel 6.....	78
7 Untersuchungen an Proben aus einem neuen Herstellungsverfahren.....	80
7.1 Eigenschaften der Koverdampfungsanlage.....	81
7.1.1 Homogenität.....	81
7.1.2 Abscheiderate.....	83
7.1.3 Materialausbeute.....	84

7.2 Eigenschaften der mit dem neuen Verfahren hergestellten Schichten.....	85
7.2.1 Photolumineszenz.....	86
7.2.2 Solarzellen.....	90
7.3 Zusammenfassung von Kapitel 7.....	92
8 Zusammenfassung.....	93
8.1 Ergebnisse.....	93
8.2 Ausblick.....	95
Literaturverzeichnis.....	96
Abbildungsverzeichnis.....	103
Tabellenverzeichnis.....	106
Publikationen.....	107
Dankeschön.....	108
Ehrenwörtliche Erklärung.....	110
Lebenslauf.....	111

1 Einleitung

„Die Sicherstellung einer zuverlässigen, wirtschaftlichen und umweltverträglichen Energieversorgung ist eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts“ [BMU10], heißt es in einer Broschüre der Bundesregierung aus dem Jahre 2010. Wie genau die Energieversorgung in Zukunft gesichert werden kann, ist dabei schwer vorherzusagen. Die politischen Vorgaben in Deutschland sehen eine Wende zu einer Energiegewinnung aus vollständig regenerativen Quellen vor. Wie diese Wende konkret aussehen soll, ist Thema aktueller politischer Diskussionen (siehe zum Beispiel [SPI11]).

Regenerative Energiequellen sind vor allem Biomasse, Wind, Wasser und Sonne. Die Sonne als Energiequelle hat den Vorteil, dass ihre Strahlung mit Hilfe von Solarzellen direkt in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Sie scheint immer irgendwo auf der Welt, und die von ihr täglich auf die Erdoberfläche eingestrahlte Energiemenge entspricht einem Vielfachen der von der Menschheit pro Jahr verbrauchten Energie. Im vergangenen Jahrzehnt hat sich weltweit und vor allem auch in Deutschland eine Industrie etabliert, die sich auf die Herstellung von Solarzellen und Solarmodulen zur Energiegewinnung spezialisiert hat. Gemäß aktueller Schätzungen, wurden im Jahr 2010 weltweit etwa 27 GW Nominalleistung in Form von Solarmodulen installiert, dabei allein 7 GW in Deutschland. Der Markt wird dabei von Modulen aus poly- und monokristallinem Silizium dominiert, deren weltweiter Marktanteil zusammen etwa 85 % beträgt [HER11]. Diese auf kristallinem Silizium basierenden Module werden von Dünnschichtmodulen auf Basis von amorphem Silizium (a-Si), Kupfer-Indium-Diselenid (CIS) oder Cadmiumtellurid (CdTe) ergänzt. Das übergeordnete Ziel der Photovoltaikindustrie ist das Erreichen des *Break-even-Points*, der gleichbedeutend mit der Konkurrenzfähigkeit von Solarstrom ist, ohne auf öffentliche Subventionen zurückgreifen zu müssen.

Die Dünnschichtphotovoltaik hat gegenüber den auf Silizium basierenden Systemen den Vorteil, aufgrund eines geringeren Materialverbrauchs und einfacherer Herstellungsmethoden ihre Solarmodule im Vergleich zu Siliziummodulen günstiger anbieten zu können. Cadmiumtellurid nimmt hier wiederum eine herausragende Position ein, denn Solarmodule aus CdTe können bereits für unter 1 \$/Watt hergestellt werden und sind damit in Bezug auf die Produktionskosten und die Energie-Rückzahl-Zeit von weniger als einem Jahr das momentan wirtschaftlichste Solarzellenmaterial, mit dessen Hilfe der *Break-even-Point* unter

günstigen klimatischen Bedingungen bereits heute erreicht wird [FIR11]. Mit einem Marktanteil von 5,3 % ist CdTe im Jahr 2010 nach kristallinem Silizium das wichtigste Solarzellenmaterial. Der Marktführer für dieses System gibt Gewinnspannen von fast 50 % an, was einen einmalig hohen Wert in der Branche darstellt [HER11]. Wirtschaftlich betrachtet spielt das Material somit eine Vorreiterrolle in der Photovoltaikindustrie.

Dennoch ist noch viel Grundlagenarbeit zum Verständnis und zur Verbesserung des Materials notwendig. Das theoretische Maximum für den Wirkungsgrad von CdTe-Solarzellen beträgt etwa 27 % [LOF56], wobei auf kleinen Flächen im Labormaßstab bisher Wirkungsgrade von 16,5 % [WU01] und Modulwirkungsgrade von etwa 11 % [FIR10] erreicht werden. Der theoretisch maximale Wirkungsgrad für Solarzellen aus Silizium liegt im selben Bereich wie der für CdTe. Im Labormaßstab können jedoch Siliziumsolarzellen mit Wirkungsgraden von mehr als 24 % hergestellt werden [WÜR00] und Solarmodule auf Basis von Silizium erreichen vereinzelt Wirkungsgrade von über 20 % [EPI11]. Während beim Silizium also die Spitzenwirkungsgrade von Industrie über Labor bis hin zur Theorie jeweils um einen Faktor 1,2 ansteigen, so beträgt der entsprechende Faktor bei CdTe 1,5.

Im Falle von CdTe ist die Effizienz dabei vor allem durch die native Defektstruktur und die damit verbundene relativ geringe intrinsischen Dotierung begrenzt. Eine gezielte Veränderung dieser Dotierung sollte nach aktuellen Berechnungen Wirkungsgrade von CdTe-Solarzellen von über 20 % ermöglichen [SIT07]. Das Dotieren von Halbleitern, insbesondere von CdTe, setzt aber eine genaue Kenntnis der elektronischen und festkörperphysikalischen Struktur des entsprechenden Materials voraus, um dessen spezifische Eigenschaften schließlich in die gewünschte Richtung modifizieren zu können. Die Defektstruktur von CdTe ist in der Literatur jedoch nicht eindeutig charakterisiert, und eine konsistente Beschreibung der Vorgänge im Material in Folge einer Dotierung fehlt. Bisher basiert die Verbesserung von Wirkungsgraden von CdTe-Solarzellen deswegen vor allem auf empirischen Befunden.

Für Anwendungen als Solarzellenmaterial wird CdTe ausschließlich in polykristalliner Form verwendet, wobei die Korngrößen typischerweise einige Mikrometer betragen. Das Ziel muss daher sein, Informationen über Defekte mit tief in der Bandlücke des polykristallinen Materials liegenden elektrischen Niveaus zu gewinnen und die intrinsische Defektstruktur zu ermitteln, welche für die flache Dotierung verantwortlich ist. Somit könnte dann die Struktur des Halbleiters für eine flache Dotierung gezielt verändert und gleichzeitig die Ladungsträgerlebensdauer optimiert werden.

Das vorrangige Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, die elektrooptischen Eigenschaften von polykristallinem Cadmiumtellurid mit Hilfe der Photolumineszenzspektroskopie (PL) zu untersuchen. Dabei wird ein tieferes Verständnis der Defektstruktur des Materials unter dem Einfluss einer thermischen und chemischen Behandlung der Schichten erreicht. Gleichzeitig werden durch die Verknüpfung grundlagenorientierter Messungen und empirischer Methoden auch PL-Spektren und Kenndaten der Solarzellen miteinander korreliert. In diesem Zusammenhang wird außerdem der Einfluss einer Fremddotierung sowohl auf die PL als auch auf die Solarzellenkennlinien untersucht. Es ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit, eine Möglichkeit zur gezielten Dotierung von CdTe in einem industrienahen Verfahren zu realisieren, um damit die Lücke zwischen theoretischen und in der Praxis erreichbaren Wirkungsgraden zu verringern.

Zunächst werden in der vorliegenden Arbeit die grundlegenden Eigenschaften von CdTe beschrieben. Anschließend wird darauf eingegangen, wie eine Solarzelle aus CdTe im Allgemeinen aufgebaut ist, welche Besonderheiten zu beachten sind und wie man eine Verbesserung der aktuell erreichbaren Kenndaten einer solchen Solarzelle in Hinblick auf den Wirkungsgrad grundsätzlich und in der praktischen Umsetzung erreichen kann. Als wichtiges Instrument der Analyse von Halbleitern dient die Methode der PL. Welche Erkenntnisse man mit dieser Methode über die Defektstruktur von Cadmiumtellurid bisher gewonnen hat, wird ebenfalls in diesem Kapitel vorgestellt.

Im dritten Kapitel wird auf die physikalischen Grundlagen der wichtigsten Methoden eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit zur Analyse der Schichten aus CdTe verwendet werden. Dabei werden die Methode der PL zur spektroskopischen Analyse der CdTe-Schichten erklärt und die Strom-Spannungs-Kennlinie zur elektrischen Charakterisierung der Solarzellen beschrieben, die aus den entsprechenden Schichten prozessiert werden konnten.

Das vierte Kapitel beschreibt die Details der Experimente dieser Arbeit. Die Messaufbauten zur Messung der Photolumineszenz und der Strom-Spannungs-Kennlinien werden kurz beschrieben. Außerdem wird erklärt, wie die Absorber aus CdTe einerseits mit dem konventionellen *close-space-sublimation* (CSS)-Verfahren am Institut für Festkörperphysik hergestellt werden und wie andererseits eine alternative Herstellungsmethode der Zellen

mit einem neuartigen Konzept auf Basis der physikalischen Dampfabscheidung realisiert werden soll.

Das fünfte Kapitel beschäftigt sich mit der Analyse der Photolumineszenz von CdTe-Schichten, die konventionell mit unterschiedlichen chlorhaltigen Verbindungen nachbehandelt werden. Als Referenz wird eine unbehandelte Probe detailliert untersucht, bevor auf auftretende Unterschiede als Folge einer Nachbehandlung in den PL-Spektren der übrigen Proben eingegangen wird. Diese Unterschiede werden teilweise quantitativ analysiert und mit Kenndaten von Solarzellen verglichen, die aus den entsprechend analysierten Proben hergestellt wurden. Besondere Aufmerksamkeit wird auf die Analyse der exzitonischen Lumineszenz gelegt. Veränderungen in der PL der exzitonischen Übergänge werden mit Veränderungen in den kompletten PL-Spektren korreliert.

Das sechste Kapitel behandelt die Implantation von CdTe-Schichten mit Phosphor. Der Einfluss von Phosphor als Element zur Fremddotierung auf die PL-Spektren von CdTe und die entsprechenden Kennlinien von implantierten Solarzellen werden vorgestellt. Als Referenz dienen vergleichbare Implantationen mit Argon sowie Implantationen an einkristallinem CdTe. Auch der Einfluss von Strahlenschäden als Folge der Ionenimplantation wird in diesem Kapitel mit Hilfe der Analyse verschieden dicker Absorberschichten untersucht.

Im siebten Kapitel wird schließlich ein neues Verfahren zur Herstellung von Solarzellen auf der Basis von CdTe als Absorbermaterial eingeführt, das es ermöglichen soll, die Stöchiometrie von Cadmium und Tellur spezifisch zu verändern und zusätzlich ein geeignetes Fremdmaterial anzubieten, um die Dotierung von CdTe als Solarzellenmaterial variabel gestalten zu können. Die grundlegenden Eigenschaften der neuen Anlage werden experimentell ermittelt und erste Solarzellen werden mit der Anlage hergestellt und analysiert. Auch eine in situ - Dotierung mit Phosphor wird dabei durchgeführt und das Ergebnis untersucht.

Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst und ihre Bedeutung in einem kurzen Ausblick diskutiert.

2 Grundlagen

In der Solarindustrie gilt Cadmiumtellurid (CdTe) als ein Material, aus dem die Herstellung von vergleichsweise günstigen Solarmodulen möglich ist. Der Grund dafür ist vor allem das einfache Herstellungsverfahren. Aber auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften von CdTe sind geeignet, um dieses Material für die Solarindustrie zu verwenden.

Im folgenden Kapitel wird kurz beschrieben, welche allgemeinen Eigenschaften CdTe besitzt. Dabei wird auf die Gitterstruktur, das Phasendiagramm und die wesentlichen elektrooptischen Eigenschaften eingegangen. Anschließend werden Anwendungen von CdTe für die Solarindustrie beschrieben. Dafür wird zunächst der Aufbau einer Solarzelle aus CdTe dargestellt, wie dieser im Allgemeinen realisiert wird und an welche Grenzen man im Hinblick auf die Effizienz von Solarzellen aus diesem Material mit den beschriebenen Methoden gestoßen ist. Es werden weiterhin Konzepte vorgestellt, wie man diese Grenzen überschreiten kann und welche Erkenntnisse die Forschung bisher mit Hilfe der Methode der Photolumineszenz (PL) über die elektrooptischen Eigenschaften von CdTe gewonnen hat.

2.1 *Eigenschaften von Cadmiumtellurid*

2.1.1 Gitterstruktur und Defekte

CdTe ist ein II-VI Halbleiter, der aus dem Gruppe-II Übergangsmetall Cadmium mit der Ordnungszahl 48 und dem Gruppe-VI Halbmetall Tellur mit der Ordnungszahl 52 besteht. Cadmium und Tellur binden sich zu CdTe in der Zinkblendestruktur. Das Material zeigt dabei einen stark ionischen Charakter mit einer Philipps Ionizität von 0,717. Unter Atmosphärendruck bilden Cadmium und Tellur im binären Material eine kubisch flächenzentrierte Zinkblendestruktur mit einer Gitterkonstante von 0,6481 nm [MCC03] (Abbildung 2.1). Unter Vakuumbedingungen abgeschiedenes CdTe zeigt auch Anteile einer hexagonalen Wurzitstruktur, wobei noch nie eine reine Wurzitstruktur beobachtet werden konnte [MYE81]. Im binären Material sind grundsätzlich sechs native Punktdefekte denkbar: die beiden Leerstellen von Cadmium und Tellur (V_{Cd} bzw. V_{Te}), zwei Antistrukturatome, bei denen die Ersetzung von einem Atom im Kristallgitter durch ein Atom des jeweils anderen Elements (Cd_{Te} , Te_{Cd}) vorliegt, und zwei Zwischengitteratome, also Cd- oder Te-Atome, die sich auf Zwischengitterplätzen positionieren (Cd_i bzw. Te_i).

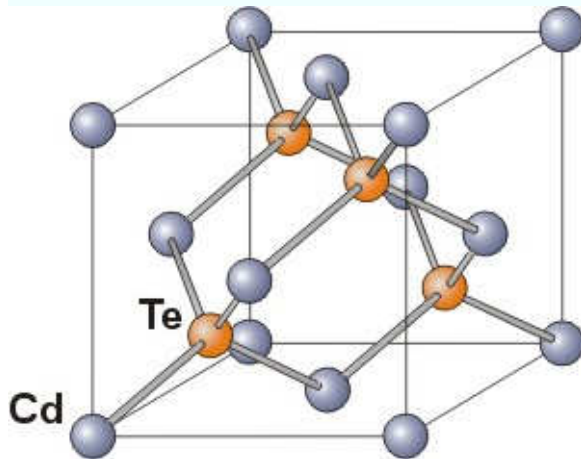


Abbildung 2.1: Gitterstruktur von CdTe [UDS05].

Neben den nativen Punktdefekten gilt es im Allgemeinen auch, Defekte durch extrinsische Verunreinigungen (Fremdatome) und höherdimensionale Defekte zu berücksichtigen. Verunreinigungen können dabei auch Defektkomplexe mit nativen Störstellen bilden. Höherdimensionale Defekte wie Korngrenzen treten naturgemäß im polykristallinen Material auf. Während das einkristalline CdTe vor allem als Material für Detektoren nützlich sein kann, wird für die Solarindustrie polykristallines CdTe mit Korngrößen und Absorberschichtdicken von einigen Mikrometern verwendet.

Je nachdem ob die CdTe-Schichten unter tellur- oder cadmiumreichen Bedingungen hergestellt werden, kann das Material p-leitend (bei Tellurüberschuss) oder n-leitend (bei Cadmiumüberschuss) werden.

Aufgrund technischer Schwierigkeiten bei der Umsetzung von Solarzellen, die auf n-Typ CdTe basieren, konzentriert sich die Solarzellenforschung heute auf das p-leitende Material [MCC03], also eine Schichtherstellung unter Tellurüberschuss. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, ist diese Art der Schichtabscheidung einfach zu realisieren.

2.1.2 Phasendiagramm und chemische Eigenschaften

Cadmiumtellurid hat eine Dichte von $5,85 \text{ g/cm}^3$ und einen Schmelzpunkt von 1092 °C unter Normalbedingungen. Es ist nicht löslich in Wasser oder Fetten, kann in starken Säuren jedoch giftige Dämpfe bilden. CdTe steht in Verdacht, schädlich für die Gesundheit und die Umwelt zu sein. Akute gesundheitliche Effekte können bei Inhalation von Feinstäuben aus CdTe auftreten, in Bezug auf chronische (karzinogene, mutagene oder teratogene) Erkrankungen ist das Material noch nicht eingestuft [SDB10]. Ein vorsichtiger und verantwortungsvoller Umgang ist jedoch angebracht.

Das Phasendiagramm von CdTe ist in Abbildung 2.2 dargestellt (nach [KAS06], [BRE88]). Der kongruente Schmelzpunkt liegt hier bei 1092 °C. Nach dem Phasendiagramm ist CdTe eine Linienverbindung, wobei die einzige stabile Verbindung bei einem Verhältnis von Cd:Te = 1:1 existiert.

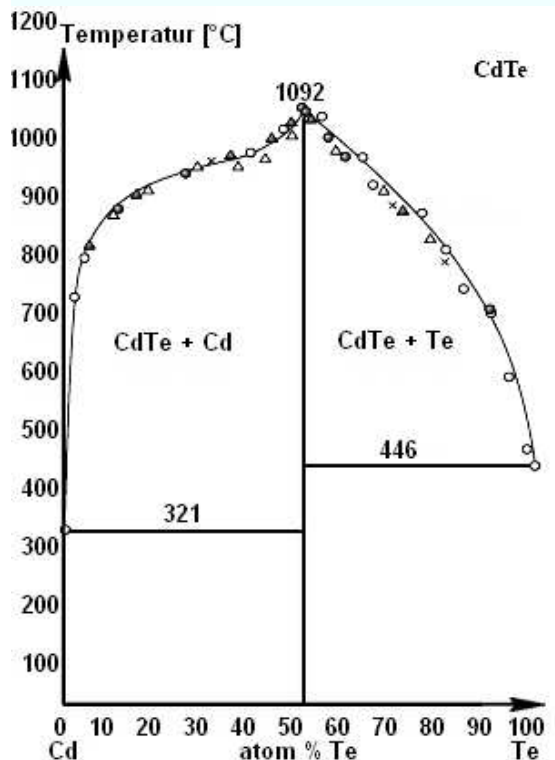


Abbildung 2.2: T- x_{Te} Phasendiagramm von CdTe (nach [KAS06], [BRE88]).

Bei genauerer Betrachtung des Phasendiagramms zeigt sich jedoch, dass der kongruente Schmelzpunkt nicht exakt bei einem Telluranteil von $x_{Te} = 0,5$ liegt. Abbildung 2.3 zeigt die Liquiduslinie (gestrichelt), die Linie der stöchiometrischen Verbindung bei $x_{Te} = 0,5$ sowie die Soliduslinien nach Greenberg [GRE92] und de Nobel [DEN59]. Der kongruente Schmelzpunkt ist demnach etwa um 10^{17} bis 10^{18} Telluratome/cm³ zur tellurreichen Seite hin verschoben.

Im Allgemeinen existiert ein Existenzgebiet von CdTe mit Stöchiometrieabweichungen von bis zu 10^{19} Atome/cm³ sowohl auf der Cd- als auch auf der Te-reichen Seite. Die genaue Ausdehnung dieses Existenzbereiches ist jedoch nicht im Detail bekannt [JOE04]. Empirisch wurde festgestellt, dass es bei geringen Drücken und bei Temperaturen ab 600 °C zur kongruenten Sublimation von CdTe und zur Resublimation des Materials im 1:1-Verhältnis kommt, wenn eine kältere Fläche (Substrat) angeboten wird. Das dabei abgeschiedene Material ist im Allgemeinen relativ schwach p-leitend, was durch einen geringen Überschuss von Tellur in der abgeschiedenen Schicht verursacht sein kann, der nach dem Phasendiagramm zulässig ist.

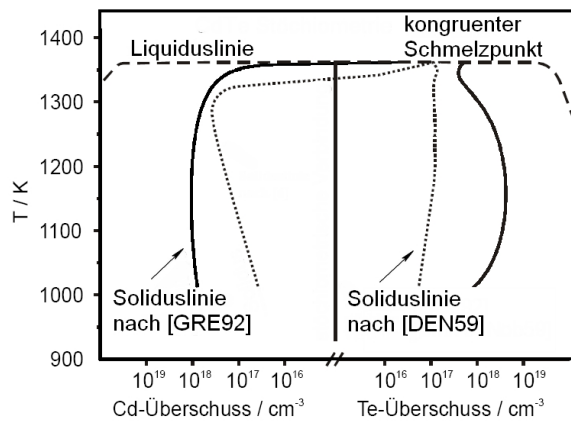


Abbildung 2.3: Phasendiagramm um den Stöchiometriebereich nach [GRE92] und [DEN59].

2.1.3 Elektrooptische Eigenschaften

Die elektrooptischen Eigenschaften von CdTe hängen naturgemäß eng mit seiner Bandstruktur zusammen. Der Abstand zwischen Valenzbandoberkante und Leitungsbandunterkante beträgt bei 300 K am Γ -Punkt etwa 1,5 eV, sowohl im einkristallinen als auch im polykristallinen Material [RAK97]. Die Bandlücke ist direkt, woraus ein hoher Absorptionskoeffizient von $4 \times 10^6/\text{m}$ bis $1 \times 10^7/\text{m}$ im Absorptionsbereich ($\lambda < 850$ nm) folgt [HÄD11]. Die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke beträgt je nach betrachtetem Temperaturbereich -2,3 bis -5,4 meV/K [BIR97], was bei 5 K zu einer Bandlücke von etwa 1,606 eV führt. Die Form der Bandstruktur über die gesamte Brillouinzone wurde zuletzt durch theoretische Betrachtungen perfekter CdTe-Kristalle von Wei, Zhang und Zunger [WEI00] bestimmt.

Im realen Halbleiter stören Defekte die periodische Struktur und können damit Zustände in der Bandlücke generieren. Defekte, die Zustände in der Mitte der Bandlücke erzeugen, wirken im Allgemeinen als besonders effektive Rekombinationszentren. Noch tiefer liegende defektinduzierte Niveaus können den Bändern Ladungsträger entziehen (zum Beispiel ein Donatorzustand in der Nähe des Valenzbandes [WÜR00]), was eine im Halbleiter unerwünschte Verringerung der Leitfähigkeit verursacht. Ionisierte Defektatome mit Niveaus in der Nähe der Bandkanten wirken dagegen als Akzeptoren oder Donatoren und erhöhen die p- bzw. n-Leitfähigkeit des Materials. Die Kenntnis der Lage und der Eigenschaften eines Defektes zu kennen ist somit die Voraussetzung dafür, seinen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Materials vorherzusagen. In Abbildung 2.4 sind die berechneten Energiezustände von bestimmten Punktdefekten in CdTe nach [WEI02] dargestellt. Die Cadmiumleerstelle gilt als prominenteste native Störstelle. Sie hat den Charakter eines Akzeptors, jedoch sind die

Zustände sowohl der einfach als auch der doppelt geladenen Störstelle in der Bandlücke zu tief, um bei Raumtemperatur einen signifikanten Anteil zur p-Leitung zu liefern. Die typische intrinsische p-Dotierung liegt bei etwa $2 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ [REI07] und ist damit relativ gering.

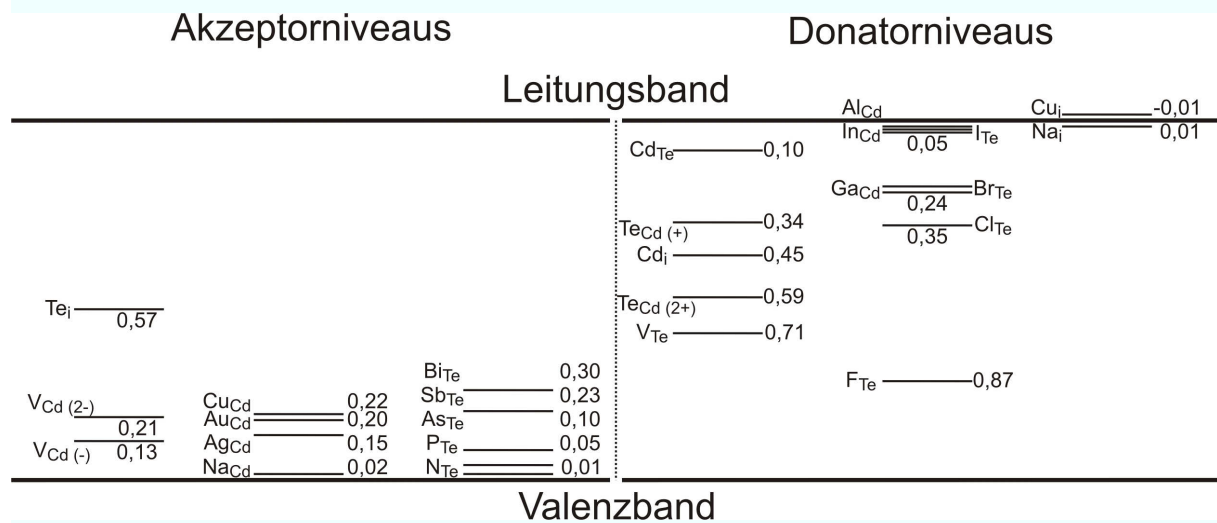


Abbildung 2.4: Berechnete Übergangsenergien von akzeptor- und donatorartigen Defektzuständen nach [WEI02]. Die Energieniveaus sind für die Akzeptoren bezüglich der Valenzbandoberkante und für die Donatoren bezüglich der Leitungsbandunterkante in eV angegeben.

Nach theoretischen Rechnungen kann ein Fremdatom wie Chlor auf einem Tellurplatz auch Komplexe mit der Cadmiumleerstelle bilden. Dieser Komplex wirkt nach wie vor als Akzeptor, jedoch mit einer Übergangsenergie, die nur 100 meV über der Valenzbandoberkante liegt, so dass die effektive p-Dotierung bei Zugabe von Chlor ansteigen sollte [WEI02].

Darüber hinaus sollte auch eine Erhöhung der p-Leitfähigkeit durch Dotierung mit Fremdatomen möglich sein, die einen regulären Gitterplatz einnehmen. Dafür kommen insbesondere Gruppe-I-Elemente auf einem Cadmiumplatz oder Gruppe-V-Elemente auf einem Tellurplatz in Frage.

2.2 Anwendungen

2.2.1 Herstellung und Aufbau einer Cadmiumtellurid Solarzelle

Die typische CdTe-Solarzelle wird in Superstratkonfiguration (das heißt, der Lichteinfall erfolgt durch das Glassubstrat) Schicht für Schicht hergestellt. Die Bruchkante einer typischen am Institut für Festkörperphysik (IFK) hergestellten Solarzelle wird in Abbildung 2.5 in 10.000facher Vergrößerung gezeigt.

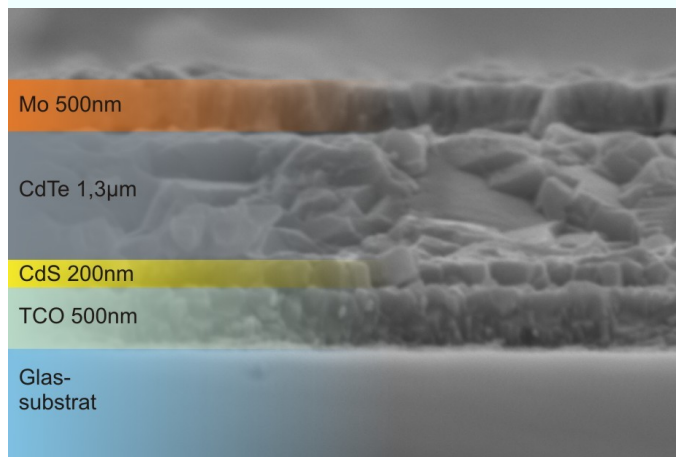


Abbildung 2.5: Schichtstruktur einer typischen CdTe-Solarzelle in einer REM-Bruchkantenaufnahme

Auf ein Glassubstrat wird ein transparenter leitfähiger Frontkontakt (TCO - transparent conducting oxide) von etwa 500 nm Dicke aus einem Zinnoxid (zum Beispiel Indiumzinnoxid (ITO) oder fluordotiertes Zinnoxid (FTO)) aufgebracht. Dafür werden fast ausschließlich Sputtermethoden angewendet. Auch andere Frontkontaktmaterialien wie Zinkoxid oder Cadmiumstannat können eingesetzt werden [MCC03]. Auf die Frontkontaktschicht wird die Fensterschicht aus n-leitendem CdS mit einer Bandlücke von etwa 2,4 eV und mit typischen Schichtdicken von 100 nm aufgebracht. Dafür wird eine chemische Badabscheidung oder die Sublimation aus kurzer Distanz (CSS - close-space-sublimation) verwendet. Eine möglichst dünne CdS-Schicht für möglichst wenig Lichtabsorption ist notwendig, wobei eine thermische und mechanische Stabilität und Geschlossenheit der Schicht gewährleistet bleiben muss. Für die Absorberschicht aus CdTe gibt es viele Möglichkeiten der Abscheidung. Das CSS-Verfahren ist im Hinblick auf die erzielten Wirkungsgrade die erfolgreichste Methode [MCC03]. Aber auch Schichtdepositionen durch physikalische Dampfphasen-Abscheidung (PVD) [FAH92], Sputtermethoden [WEN98], galvanische Methoden [KRÜ78] oder die großindustriell durch die First Solar GmbH eingesetzte Methode der Dampftransport Deposition [POW99] oder durch die durch die Calyxo GmbH angewendete Dampfphasenabscheidung bei Atmosphärendruck (APPVD) werden untersucht [ASH08]. Eine typische CdTe-Solarzelle ist je nach Herstellungsverfahren 1 bis 10 µm dick. Die Absorberschicht wird nach der Deposition aktiviert (siehe Kapitel 2.2.2). Dieser Aktivierungsschritt ist für das Funktionieren von Solarzellen auf Basis von CdTe von großer Bedeutung und wird im nächsten Abschnitt näher beschrieben. Die Rückkontaktierung von CdTe-Solarzellen ist relativ schwierig zu realisieren, da CdTe dazu neigt, eine Schottky-Barriere mit Metallen zu bilden [MCC03]. Die gängigsten Verfahren zur Rückkontaktierung

basieren auf dem Ätzen der CdTe-Oberfläche mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Phosphorsäure (NP) oder einer Brom-Methanol-Lösung [MCC04]. Dadurch wird eine Telluranreicherung mit einer starken p-Dotierung erreicht. Aufgrund einer erhöhten Ätzrate an den Korngrenzen polykristallinen Material, besteht dabei jedoch insbesondere bei dünnen Absorberschichten die Gefahr von Kurzschlüssen zwischen Front- und Rückkontakt [BON00]. Alternativ kann durch den Einsatz von Zwischenschichten oder primären Rückkontakten aus kupfer- oder tellurhaltigen Verbindungen ein niederohmiger Rückkontakt realisiert werden. Der Einsatz von Kupfer ist aufgrund seines hohen Diffusionskoeffizienten ($3 \times 10^{12} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 300 K [LYU97]) und seiner tiefen Bandlückenzustände allerdings nur in geringen Konzentrationen möglich. Für tellurreiche Primärkontakte wird vor allem Antimontellurid Sb_2Te_3 [BÄT01] verwendet. Der Sekundärrückkontakt besteht schließlich aus Metallen wie Gold, Molybdän, Nickel oder Graphitpasten [MCC04].

2.2.2 Aktivierung

Der Aktivierungsschritt ist nach dem heutigen Stand der Forschung für das Funktionieren einer CdTe-Solarzelle essentiell. Bei der Aktivierung wird grundsätzlich versucht, Chlor in die Absorberschicht einzubringen. Am weitesten verbreitet ist die Methode, das Chlorsalz CdCl_2 in Methanol oder Wasser zu lösen ($\text{CdCl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$ oder $\text{CdCl}_2:\text{H}_2\text{O}$), die Lösung auf die Schicht zu bringen, das Lösungsmittel trocknen zu lassen und die Ausfällung aus CdCl_2 auf der Schicht bei Temperaturen von 350 °C bis 450 °C für 15-60 min zu heizen [MEY87]. Im Allgemeinen führt diese Methode zu den besten Ergebnissen im Hinblick auf die Solarzellenkenndaten. Aber auch die Behandlungen mit gasförmigem CdCl_2 [MCC96], Chlorwasserstoff HCl [BON02], Chlorgas [QU96] oder Kochsalz NaCl [KÖN02] sind untersucht worden.

Als Folge der Chlor-Nachbehandlung treten signifikante strukturelle und elektronische Veränderungen im Material auf, wie zum Beispiel die Auflösung einer unter Vakuum teilweise entstandenen Wurzitstruktur (siehe Kapitel 2.1.1). Diese Veränderungen hängen stark von der thermochemischen Vorgeschichte der Schicht ab. Ein besonderer Effekt ist dabei zum Beispiel, dass für niedrige Temperaturen des Substrates bei der Abscheidung von CdTe eine relativ kleine Korngröße von einigen 100 nm zu beobachten ist. Infolge der Aktivierung kommt es zu einem Wachstum der Körner auf mehr als ein μm Größe. Auch die Kristallorientierung verändert sich von einer vorwiegend (111)-orientierten Struktur zu einer

nahezu statistischen Orientierung [MCC03]. Am p-n-Übergang zwischen CdTe-Absorberschicht und dem typischerweise aus CdS bestehenden n-Heteropartner (siehe Kapitel 2.2.1) kommt es zu einer Diffusion von Schwefel in die CdTe-Schicht und Te in die CdS-Schicht [HÄD09b] und einer damit verbundenen Gitteranpassung zwischen den beiden Halbleitern mit unterschiedlicher Bandlücke (ca. 1,5 eV bei CdTe und ca. 2,4 eV bei CdS bei Raumtemperatur). Der Schichtwiderstand im CdTe verringert sich nach der Aktivierung um mehrere Größenordnungen [BIR85], und in den Kennlinien macht sich die Aktivierung in einem deutlichen Anstieg des Kurzschlussstromes, der Leerlaufspannung, des Füllfaktors und letztendlich auch des Wirkungsgrades bemerkbar [ROM02] (eine kurze Einführung in die wesentlichen Parameter einer Solarzellenkennlinie folgt in Kapitel 3.2). Die genauen Vorgänge, die während der Aktivierung im Material stattfinden, sind noch nicht vollständig geklärt. Normalerweise bildet Chlor donatorartige Niveaus in CdTe [FRA90]. Es wird davon ausgegangen, dass Chloratome Komplexe mit Cadmiumleerstellen ($V_{\text{Cd}} - \text{Cl}_{\text{Te}}$) bilden, die akzeptorartig wirken (siehe Kapitel 2.1.3). Auch der Einfluss von Sauerstoff bei der Aktivierung ist noch nicht im Detail bekannt. So führt nur eine Aktivierung mit Chlor unter Beteiligung von Sauerstoff zu optimalen Solarzellenparametern [MCC03].

2.2.3 Strom-Spannungskennlinie einer Cadmiumtellurid-Solarzelle

Der Weltrekord für den Wirkungsgrad von CdTe-Solarzellen, die nach den oben beschriebenen Methoden hergestellt wurden, liegt bei 16,5 % [WU04]. Die besten am IFK hergestellten Zellen haben bei einem relativ einfachen und industrienahen Herstellungsprozess einen deutlich geringeren Wirkungsgrad. Ein Überblick über die Kennlinienparameter ist in Tabelle 2.1 gegeben. Eine kurze Beschreibung der physikalischen Hintergründe einer Strom-Spannungs-Kennlinie wird in Kapitel 3.2 gegeben.

	NREL	IFK
Fläche	1,03 cm ²	0,068 cm ²
Spannung	845 mV	764 mV
Stromdichte	25,9 mA/cm ²	22,8 mA/cm ²
Serienwiderstand	2 Ωcm ²	4,3 Ωcm ²
Parallelwiderstand	>3000 Ωcm ²	1031 Ωcm ²
Füllfaktor	76 %	68 %
Wirkungsgrad	16,50 %	11,80 %

Tabelle 2.1: Vergleich der Kennlinienparameter der CdTe-Weltrekordzelle des National Renewable Energy Laboratory (NREL) und der besten CdTe-IFK-Zelle

Industriell hergestellte CdTe-Module haben für gewöhnlich Wirkungsgrade von etwa 10 % ([FIR10], [CAL11]) bei Spannungen von 60 Volt und Stromstärken von etwa einem Ampere auf einer Fläche von $0,6 \times 1,2 \text{ m}^2$, womit unter AM 1.5-Bestrahlung eine Leistung von 72 W erzeugt wird.

2.2.4 Kennlinienanalyse durch Modellrechnungen

Die oben bereits erwähnte, relativ niedrige intrinsische p-Dotierung von CdTe wird gemäß einer ausführlichen Modellrechnung von Sites [SIT07] als wesentliche Ursache für die niedrige Photospannung von ca. 800 mV und den damit verbundenen relativ geringen Wirkungsgrad von CdTe-Solarzellen angesehen. Die maximale Photospannung eines Halbleiters hängt mit seiner Bandlücke zusammen [SZE81], wonach in CdTe Spannungen von mehr als 1000 mV erreicht werden können. In vergleichbaren Halbleitern mit ähnlicher Bandlücke, wie zum Beispiel GaAs, werden auch tatsächlich Photospannungen von mehr als 1000 mV erreicht. Gelingt es nun, die Photospannung in CdTe zu erhöhen, so kann dies nach den Berechnungen von Sites zu einem Ansteigen des Wirkungsgrades von CdTe Solarzellen von derzeit maximal 16,5 % [WU01] auf mehr als 20 % führen. Dafür werden von Sites zwei gegensätzliche Strategien vorgeschlagen. In der n-p-Strategie wird die Löcherdichte auf $10^{17}/\text{cm}^3$ erhöht, um eine Photospannung von 1080 mV und Wirkungsgrade von 22 % zu erreichen. In der n-i-p-Strategie wird die Löcherdichte auf $10^{13}/\text{cm}^3$ verringert, so dass sich die Raumladungszone über die gesamte Absorberdicke ausbreitet. Durch zusätzliche Realisierung einer Leitungsbandbarriere Φ am Rückkontakt können theoretisch Photospannungen von 1030 mV und Wirkungsgrade von 21 % erreicht werden. Die entsprechenden Banddiagramme, wie sie Sites berechnet hat, werden in Abbildung 2.6 gezeigt. Das Banddiagramm einer typischen CdTe-Solarzelle zeigt eine negative Bandkrümmung am Rückkontakt, welche durch einen Schottky-Kontakt verursacht wird. In der n-i-p-Strategie wird dieses Problem immanent, während die Rückkontaktbildung bei der n-p-Strategie aufgrund der höheren Dotierung keine Schwierigkeiten mehr bereiten sollte. Hier wird es aufgrund der geringen Breite der Raumladungszone jedoch notwendig sein, möglichst hohe Ladungsträgerlebensdauern oder sehr geringe Schichtdicken zu erreichen. Im Folgenden werden wir uns auf die Betrachtung der n-p-Strategie beschränken. Wie oben bereits beschrieben wurde, kann die Dotierung im CdTe sowohl durch Einbau von Gruppe-I-

Elementen auf dem Cadmiumplatz, als auch durch Einbau von Gruppe-V-Elementen auf dem Tellurplatz erfolgen. Als Gruppe-I-Elemente kommen

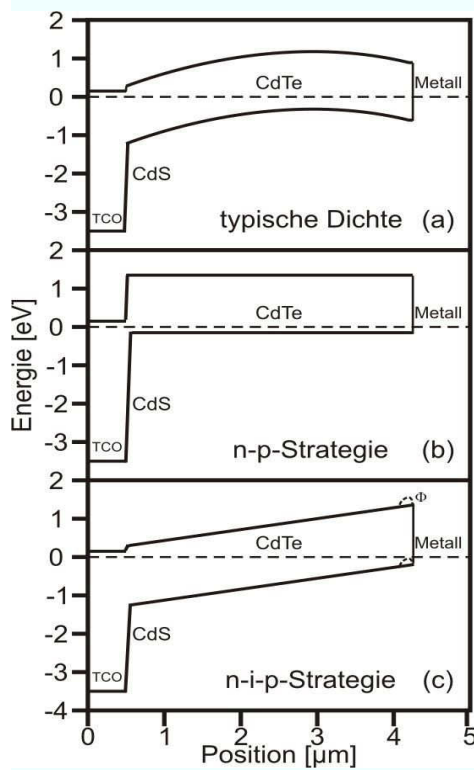


Abbildung 2.6: qualitative Banddiagramme für (a) eine typische Ladungsträgerdichte von $10^{14}/\text{cm}^3$, (b) eine hoch dotierte Schicht mit einer Ladungsträgerdichte von $10^{17}/\text{cm}^3$ und (c) eine niedrig dotierte Schicht mit einer Ladungsträgerdichte von $10^{13}/\text{cm}^3$ nach [SIT07].

beispielsweise Ag_{Cd} , Na_{Cd} oder Cu_{Cd} in Frage. In der Praxis gilt es jedoch zu berücksichtigen, dass der Einbau bestimmter Elemente auf einem bestimmten Gitterplatz nicht ohne weiteres zu realisieren ist. Hochbewegliche Elemente wie Silber oder Kupfer können beispielsweise einen regulären Gitterplatz verlassen und als Zwischengitteratome andere elektrische Eigenschaften annehmen oder sogar kompensierend wirken [MOL82], [JAH96]. Darüber hinaus liegt das Energieniveau von Cu_{Cd} zu tief in der Bandlücke, um als effektiver Akzeptor zu dienen. Als Gruppe-V-Elemente kommen Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut auf einem Tellurplatz in Frage (N_{Te} , P_{Te} , As_{Te} , Sb_{Te} , Bi_{Te}). Die Energieniveaus steigen dabei monoton von 10 meV bis 300 meV (bezüglich der Valenzbandoberkante, siehe Abbildung 2.4) an. Eine Dotierung mit Phosphor P_{Te} wird als die aussichtsreichste Variante betrachtet [CHA99], da N_{Te} zwar ein sehr niedriges Energieniveau, aber auch eine sehr hohe Bildungsenergie hat [WEI02]. Verunreinigungen im Material und Korngrenzendiffusion in polykristallinen Schichten erschweren die Dotierung von CdTe darüber hinaus erheblich. Eine genaue Kenntnis der Defektstruktur im undotierten Material ist deswegen essentiell, um die Vorgänge im dotierten Material zu verstehen.

2.2.5 Dotierung durch Ionenimplantation

In [WEI02] wird vorgeschlagen, das Dotieren von CdTe mit Nicht-Gleichgewichtsprozessen durchzuführen, wobei keine kompensierenden Defekte auftreten sollten, die eine p-Dotierung limitieren würden. Eine Möglichkeit für einen Nicht-Gleichgewichtsprozess stellt die Dotierung mit Ionenimplantation dar. Auf epitaktisch abgeschiedenen Schichten (MBE-Schichten) wurden in der Vergangenheit bereits Erfolge beim Dotieren von CdTe mit Stickstoff durch Plasmaquellen und mit Phosphor durch Ionenimplantationen erzielt. Für die maximale N-Konzentration in CdTe werden bisher etwa $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ angegeben [BAR98]. Für die Dotierung mit Phosphor konnten mit Hilfe der Ionenimplantation bisher Dotierkonzentration von bis zu $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ auf MBE-Schichten erreicht werden [HWA96]. Für die Dotierung mit Sb_{Te} wird auf polykristallinen Schichten von Dotierkonzentrationen bis zu $10^{16}/\text{cm}^3$ durch Ionenimplantation berichtet [ZHA09]. Bei all diesen Arbeiten konnte noch kein Einfluss auf die Eigenschaften von Solarzellen untersucht werden, die aus den implantierten Schichten hergestellt wurden. Bei Implantationsexperimenten ist immer zu beachten, dass durch den Ionenbeschuss ein erheblicher Schaden in der Gitterstruktur der implantierten Probe entstehen kann, der sich im Allgemeinen durch geeignete Ausheilverfahren beheben lässt.

2.2.6 Dotierung durch Koverdampfung

Dotierte CdTe-Schichten können auch mithilfe der Koverdampfung von CdTe und einem geeigneten Dotiermaterial realisiert werden. Das heißt, neben einer Verdampferquelle für das Absorbermaterial CdTe wird parallel eine Verdampferquelle für ein Dotiermaterial betrieben, so dass sich das Dotiermaterial während des Schichtwachstums in die Schicht einbauen kann. Dafür ist es notwendig, die Stöchiometrie von Cadmium und Tellur gezielt zu verändern, um die notwendigen Voraussetzungen für den Einbau von Fremdatomen auf einem regulären Gitterplatz zu schaffen. Die Quellen werden dabei in guter Näherung als Knudsenzellen betrachtet, die im Ultrahochvakuum bei einer bestimmten Temperatur mit einem Material eines bestimmten Dampfdruckes betrieben werden. Nimmt man eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle in der Zelle an, lässt sich durch geometrische Betrachtungen die Effusion E_0 in Molekülen pro Sekunde aus der Knudsenzelle zu

$$E_0 = A_Q \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad 2.1$$

berechnen [MÖL07]. Dabei ist A_Q die Öffnungsfläche der Knudsenzelle, p der effektive Dampfdruck in der Knudsenzelle, k_B die Boltzmannkonstante, m die Molekülmasse und T die Temperatur in der Zelle. Die Teilchen, die die Zellenöffnung A_Q parallel zur Öffnungsnormale verlassen, treffen im Allgemeinen im Abstand R auf einen Punkt S eines Substrates, dessen Flächennormale um einen Winkel Ψ zur Bewegungsrichtung des Teilchens gekippt ist. Teilchen, die um einen Winkel ϑ zur Öffnungsnormale austreten, treffen entsprechend in einem Abstand R' auf einen Punkt S' (siehe Abbildung 2.7).

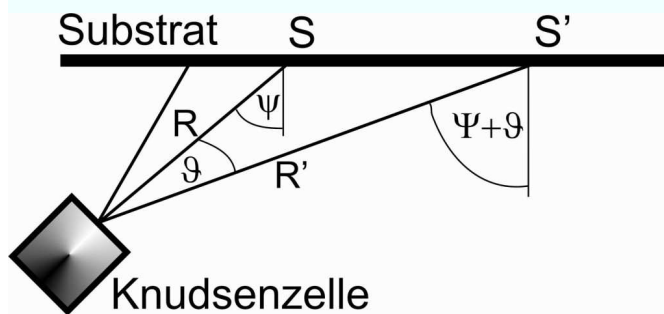


Abbildung 2.7: Geometrie beim Austritt von Teilchen aus einer Knudsenzelle.

Die Aufdampfrate $\Phi(R, \vartheta, \Psi)$ (Moleküle pro Zeit- und Flächeneinheit) für beliebig auf dem Substrat auftreffende Teilchen beträgt dann:

$$\Phi(R, \vartheta, \Psi) = \frac{E_0}{\pi R^2} \frac{\cos \vartheta \cos^3(\vartheta + \Psi)}{\cos^2 \Psi}, \quad 2.2$$

oder im Falle eines nicht geneigten Substrates, dessen Mittelpunkt S auf der Austrittsnormale der Knudsenzelle liegt:

$$\Phi(R, \vartheta, \Psi) = \frac{E_0}{\pi R^2} \cos^4 \vartheta. \quad 2.3$$

Die Schichtdickenverteilung von Material, das auf ein Substrat im Abstand R zentral (also $\Psi = 0^\circ$) aus einer Knudsenzelle aufgedampft wird, genügt also einer \cos^4 -Verteilung. Das heißt für $\vartheta = 0^\circ$ wird das Maximum der Schichtdicke im Zentrum des Substrates erreicht und nimmt zum Rand hin ab. Bei einem gegenüber der Quelle verkippten Tiegel ist das Maximum der Schichtdicke auf dem Substrat verschoben ($\vartheta \neq 0$). Eine genauere Herleitung der Zusammenhänge kann man in [MÖL07] und in [HER88] nachlesen.

Weiterhin gilt es zu beachten, dass die Öffnung der Knudsenzelle nicht unendlich schmal ist, sondern Teilchen an die Wand der Austrittsöffnung stoßen und von dort nicht reflektiert, sondern nach einer Kosinusverteilung reevaporiert werden [KNU16]. Mit einer gewissen

Wahrscheinlichkeit kann dabei ein Teilchen in den Tiegel zurück gelangen. Die Effusionsrate muss daher mit dem Clausingfaktor $W \leq 1$ [CLA32] multipliziert werden, der von der Geometrie der Tiegelöffnung abhängt. Auch die Winkelverteilung (Gleichung 2.2) der Teilchen auf dem Substrat verändert sich um einen geometrieabhängigen Korrekturfaktor Q [CLA30], [MÖL07], der in Extremfällen zu einer Konzentration der aus der Knudsenzelle austretenden Teilchen im Zentrum des Substrates führen kann. Das Verhältnis der am Substrat haften bleibenden Teilchen zu den insgesamt das Substrat erreichenden Teilchen ist durch den Sticking-Koeffizienten S mit $S \leq 1$ gegeben. Der Sticking-Koeffizient ist dabei abhängig vom Substratmaterial, der Substrattemperatur, der Struktur des Substratmaterials aber auch der Energie und Richtung der ankommenden Teilchen. Der tatsächliche Sticking-Koeffizient muss für die meisten Anwendungen bei einer gegebenen Geometrie und Temperatur empirisch bestimmt werden [BER05]. Eine genaue theoretische Betrachtung der Verteilung kondensierter Teilchen auf einem Substrat in einer Koverdampfungsanlage mit einer praxisorientierten Geometrie unter Berücksichtigung der Faktoren W , Q und S ist nur sehr schwer möglich. Als Alternative eignen sich stochastische Verfahren wie Monte-Carlo-Simulationen.

2.3 Stand der Forschung zur Photolumineszenz von Cadmiumtellurid

Eine hervorragende Möglichkeit die Bandlückenzustände von CdTe direkt zu untersuchen stellt die Photolumineszenzspektroskopie dar. Durch Anregen von Elektronen in einem Halbleiter können bei deren Relaxation mit Hilfe der PL Zustände in der Bandlücke gemessen werden, die mit bestimmten elektrisch aktiven Fremdatomen korreliert werden können. Damit sind indirekte Messungen der Defektstruktur möglich. Dieses Kapitel beschreibt, wie ein PL-Spektrum von CdTe typischerweise aussieht und wie kompliziert und vielfältig sich die Interpretation des Spektrums darstellt. Eine Beschreibung der physikalischen Hintergründe zur PL folgt im nächsten Kapitel. In den letzten Jahrzehnten wurde sowohl an einkristallinem als auch an polykristallinem CdTe-Material intensive Forschung unter Verwendung der Photolumineszenzspektroskopie betrieben. Die PL-Spektren zeigen dabei viele Gemeinsamkeiten im Hinblick auf die Energie der detektierten Übergänge. So kann man ein

typisches PL-Spektrum von CdTe, wie es beispielhaft in Abbildung 2.8 dargestellt ist, in drei Bereiche unterteilen [DUR04]:

- 1.) Der 1,59 eV-Bereich, der mit exzitonischen Übergängen korreliert ist,
- 2.) ein Bereich mit einem Defektband um etwa 1,55 eV und
- 3.) ein 1,45 eV-Band.

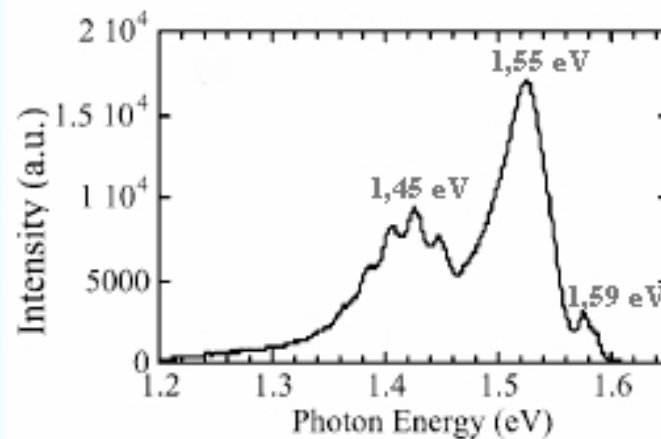


Abbildung 2.8: Ein typisches PL-Spektrum von CdTe bei einer Temperatur von 10 K, nach [DUR04].

Vor allem die Natur des letzten Übergangs ist in der Literatur stark umstritten. Er wird im Allgemeinen als A-Zentrum bezeichnet. In Abbildung 2.9 ist das typische Signal eines A-Zentrums dargestellt, wie es mit der Photolumineszenz gemessen wird. Seit CdTe mit Hilfe der PL untersucht wird, ist eine Beschreibung der Defektchemie der A-Zentren immer wieder versucht worden. Dabei stellte sich schnell heraus, dass ein Komplex aus einem intrinsischen Defekt wie Tellurleerstellen [TAG74] oder ein Komplex aus Cadmiumleerstellen und einem donatorartigen Fremdatom wie Indium [BAR75] für den Übergang verantwortlich sein müssen. Eine gute Zusammenfassung der bis dahin veröffentlichten Daten wird in [NOR77] gegeben, der in diesem Artikel die Beteiligung eines Donators jedoch ausschließt und später die Beteiligung von V_{Te} oder Cd_I anstelle einer V_{Cd} nachweist [NOR82]. Später wird wieder vermutet, dass das A-Zentrum von einem Komplex stammt, der aus einer Leerstelle des Kations (Cadmium im Falle von CdTe) und einem benachbarten Donator auf einem regulären Gitterplatz besteht [BRU89]. Diese Vorstellung wurde in den 90er Jahren vor allem durch die Gruppe um Meyer [BIE93], [HOF92], [STA95] etabliert. Die detaillierte chemische Natur des dem Übergang zugrunde liegenden Defektes ist jedoch nach wie vor unbekannt. A-Zentren werden sehr oft in unbehandelten Proben beobachtet [HAL98b], deswegen wird auch vermutet, dass sie aufgrund intrinsischer Verunreinigungen in Form von Kupfer [STA95], einem Komplex aus Kupfer und Sauerstoff [COR05] oder Chlor und Komplexen aus Chlor und

Kupfer [HOF92] auftreten. Tatsächlich stellen Verbindungen aus V_{Cd} und Cl_{Te} einen häufigen Vertreter eines A-Zentrums dar [HAL98a], weil Chlor sowohl als Verunreinigung im intrinsischen Material auftritt als auch ein gängiges Material zur Aktivierung von CdTe-Solarzellen ist (siehe Kapitel 2.2.2).

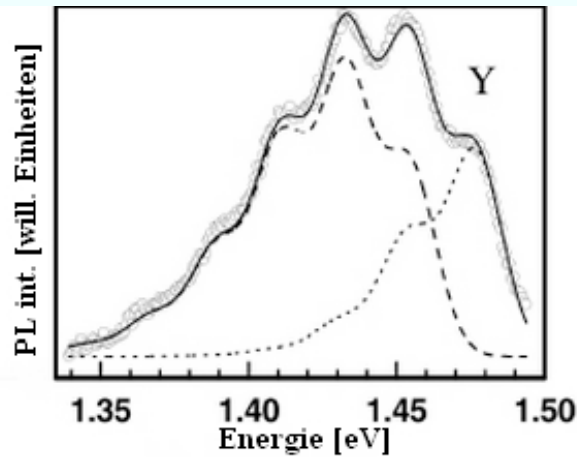


Abbildung 2.9: Typische Form des A-Zentrum-Übergangs in CdTe (aus [KOR06]). Die Überlagerung des Y-Übergangs bei 1,48 eV (gepunktet) mit den energetisch äquidistant auseinanderliegenden Einzelübergängen des A-Zentrum-Übergangs (gestrichelt) zu einem breiten Band (Messpunkte und durchgezogene Linie) ist deutlich zu erkennen.

Der Einfluss der $CdCl_2$ -Aktivierung wird beispielsweise in [CON06] oder [HAL98a] untersucht, der Einfluss einer HCl-Aktivierung zum Beispiel in [HER02]. Eine Übersicht über die Vermutungen, die zur Defektchemie des A-Zentrums angestellt wurden, ist in Tabelle 2.2 gegeben. Auf die Unterschiede zwischen dem einkristallinen und polykristallinen Material wird im Folgenden etwas näher eingegangen.

[TAG74]	[BAR75]	[NOR82]	[BRU89]	[HOF92]	[SHI98b]
V_{Te}	$V_{Cd} + In_{Te}$	V_{Te}/Cd_I	$V_{Cd} + D_{Te}$	$V_{Cd} + Cl_{Te}/Cl + Cu$	$(V_{Cd} + Cl_{Te}) + Cl_{Te}$
[HAL98b]	[SON02]	[AGU03]	[COR05]	[CON06]	[VAT07]
$V_{Cd} + D_{Te}$	$V_{Cd} + Al_{Te}$	$V_{Cd} + Cu_{Te}$	$O_{Te} + Cd_I$	$V_{Cd} + (Cu, In, Al, Cl)_{Te}$	Native Defekte + Cu

Tabelle 2.2: Deutungsversuche zur Defektchemie des A-Zentrums

2.3.1 Photolumineszenz an Einkristallen

Einkristallines CdTe mit einer geringen Konzentration an Verunreinigungen und intrinsischen Defekten dient als Referenz für das polykristalline Material, welches für Solarzellenanwendungen zur Verfügung steht. Ein sehr guter Überblick über die detektierten Übergänge und ihre Zuordnung lässt sich in [HAL00] und [SHI98a] finden. Dabei wurden insbesondere im Artikel von Halliday Einkristalle bei einer Temperatur von etwa 700°C (was den üblichen Herstellungstemperaturen von polykristallinem Material entspricht) mit einer

sehr geringen Defektdichte hergestellt. Das beobachtete PL-Spektrum lässt sich in 3 wesentliche Bereiche unterteilen:

- 1.) Übergänge aufgrund exzitonischer Lumineszenz im Bereich von 1,59 und 1,60 eV,
- 2.) ein intensiver Übergang zwischen 1,54 und 1,55 eV und
- 3.) einen Übergang bei etwa 1,477 eV, den so genannten Y-Übergang mit Phononenrepliken.

Aufgrund der Repliken kann davon ausgegangen werden, dass der zum Y-Übergang gehörende Defekt eine relativ hohe Bindung an das Kristallgitter aufweist. In der Literatur wird er Exzitonen zugeordnet, die an ausgedehnte Versetzungen gebunden sind [HAL00], [OKA01], [DEA84]. Der A-Zentrum-Übergang zwischen 1,3 und 1,5 eV ist bei Halliday nicht zu beobachten, was dafür spricht, dass die Proben hinreichend frei von Defekten sind und die für die Formation des Defektes verantwortlichen Verunreinigungen fehlen. Untersuchungen an stickstoff- und phosphordotierten Einkristallen aus CdTe konnten mithilfe der PL die energetische Lage des jeweiligen Dotierelements in der Bandlücke bestimmen. Für Stickstoff ergibt sich nach [MOL98] ein Akzeptor-Niveau 55 bis 56 meV über der Valenzbandoberkante. Auch das Energieniveau des Akzeptors P_{Te} ist nach [MOL84] bekannt und liegt etwa 68 meV über der Valenzbandoberkante.

Aktuelle Forschungen mit PL an einkristallinem CdTe, wie von [FIE03] oder [KOR06], diskutieren jedoch keine Anwendungen für Solarzellen, sondern eher die Anwendung hochohmigen Materials für die Detektortechnologie und die Kompensation elektrisch aktiver intrinsischer Defekte.

2.3.2 Polykristallines Material

Für die Anwendung als Solarzellenmaterial ist das Verständnis von polykristallinem (pc) CdTe von Bedeutung. Im Hinblick auf die Photolumineszenz unterscheiden sich beide Materialien nicht wesentlich voneinander. Im pc-Material ist für gewöhnlich die exzitonische Lumineszenz wesentlich weniger intensiv und weist breitere Bänder auf. Hier konnten das freie Exziton bei 1,596 eV, ein an einen Donator gebundenes Exziton bei 1,593 eV und zwei an einen Akzeptor gebundene Exzitonen bei 1,591 eV und 1,587 eV beobachtet werden [CON06], was konsistent mit den Beobachtungen am einkristallinen Material ist. Der Übergang bei 1,591 eV wird dabei (auch in einkristallinem Material [SHI98b]) mit Chlor in Verbindung gebracht [CON07].

Der Bereich zwischen 1,55 und 1,56 eV wurde ursprünglich mit einem Übergang zwischen einem Elektron aus dem Leitungsband mit einem Loch, das einen Akzeptor gebunden ist (*free-to-bound- oder FB-Übergang*) assoziiert [CAR84], in aktuelleren Arbeiten konnten jedoch zwei einzelne Linien bei etwa 1,552 und 1,559 eV aufgelöst werden, die einem DA- bzw. FB-Übergang zugeordnet werden [AGU03], [GHE05]. Der zugehörige Donator wird 7 meV unter dem Leitungsband vermutet, während der an den Übergängen beteiligte Akzeptor sich 47 meV über dem Valenzband befinden soll [SHI98b], [CON07].

Auch das Y-Band wird im pc-Material bei 1,479 eV beobachtet und oft von einem breiten Band überlagert, das dem A-Zentrum zugeordnet wird [HOF92]. Letzteres zeigt typischerweise zahlreiche Phononenrepliken mit einer starken Gitterkopplung. Wo sich die Null-Phononen-Linie dieses Bandes befindet, ist jedoch umstritten. So ordnen einige Autoren den Übergang Nullter Ordnung einer PL-Linie bei 1,457 eV zu ([HAL98a], [STA95], [KOR06], [MOL84], [VAT07], [PRO08], [CON09], [COR05]), während ihn andere Autoren einer PL-Linie bei 1,479 eV zuordnen ([HOF92], [HAL00], [BIE93]), die sich mit dem Y-Übergang überlagert. Wie oben bereits diskutiert wurde, wird der dem A-Zentrum zugeordnete Übergang oft einem $V_{\text{Cd}} - \text{Cl}_{\text{Te}}$ -Komplex zugeordnet. In der Literatur ist dieser Übergang bei PL-Messungen oft auch bei unbehandelten Proben sichtbar, in denen gar kein Chlor vorhanden sein sollte. Bemerkenswert erscheint außerdem, dass über PL-Übergänge, die einer Cadmiumleerstelle zugeordnet werden können, in der Literatur nicht berichtet wird. Die Vermutung liegt nahe, dass die Dichte der Cadmiumleerstellen so gering ist, dass bereits die Menge unkontrollierter Fremdatome in den betrachteten Proben ausreicht, um diesen Defekt abzusättigen. Dann kann man anstelle eines V_{Cd} -korrelierten Übergangs erwarten, das A-Zentrum-Band zu detektieren.

3 Methoden

Die Analyse der im IFK gefertigten Proben erfolgte im Rahmen dieser Arbeit im Wesentlichen mit optischen Methoden in Form von Photolumineszenzspektroskopie (PL) und mit elektrischen Methoden durch die Messung der Strom-Spannungscharakteristiken (IU) der Solarzellen, die aus den Proben präpariert wurden. Die physikalischen Grundlagen dieser beiden Analyseverfahren werden in diesem Kapitel kurz beschrieben.

3.1 Grundlagen der Photolumineszenzspektroskopie

Die Photolumineszenzspektroskopie (PL) stellt eine Möglichkeit dar, die Defektstruktur eines Halbleiters mit Bandlücke E_{gap} selbst bei geringer Defektkonzentration zerstörungsfrei zu beobachten. Das PL-Prinzip basiert auf der optischen Anregung eines Halbleiters, meist durch einen Laser geeigneter Anregungsenergie $E_{\text{an}} > E_{\text{gap}}$. Die bei strahlender Rekombination der angeregten Zustände emittierten Photonen können energieaufgelöst detektiert und analysiert werden. Die Analysekriterien sind dabei die energetische Lage und die Intensität der beobachteten Übergänge. Die bei der Anregung variierten Parameter sind im Wesentlichen die Temperatur und die Anregungsleistung. Die folgenden Erläuterungen sind größtenteils an [EBE07] angelehnt.

3.1.1 Mögliche Übergänge

Die grundsätzlich zu beobachtenden Übergänge bei der PL-Spektroskopie sind in Abbildung 3.1 rot dargestellt. Ihre Übergangsenergie hängt von der Energie der Bandlücke E_{gap} , der energetischen Lage des freien und gebundenen Exzitons E_{FX} bzw. E_{BX} sowie der energetischen Lage eines Donators D oder Akzeptors A in der Bandlücke ab. Die entsprechenden Übergänge werden im Folgenden näher erläutert.

a) Band-Band-Übergänge

Als Band-zu-Band-Übergang (BB) bezeichnet man die Rekombination eines Elektrons im Leitungsband mit einem Loch im Valenzband. Der beobachtete Übergang ist durch seine Intensität oder Linienform und seine Energie definiert. Die Übergangsenergie beträgt

$$h\nu_{\text{BB}} = E_{\text{gap}} - \frac{k_{\text{B}}T}{2} \quad 3.1$$

und die Linienform lässt sich näherungsweise durch

$$I_{\text{BB}} \propto \sqrt{h\nu - E_{\text{gap}}} \cdot \exp\left(\frac{-h\nu}{k_{\text{B}}T}\right) \quad 3.2$$

beschreiben [EBE07], wobei der Wurzelterm die Zustandsdichte und der Exponentialterm die Boltzmannverteilung der freien Ladungsträger beschreibt. Die Intensität eines BB-Übergangs nimmt somit bei zunehmender Anregungsleistung durch die Generation einer größeren Anzahl von Elektron-Loch-Paaren und durch die Erhöhung der Temperatur zu. Die beobachtete Übergangsenergie nimmt mit zunehmender Temperatur dagegen ab (Gleichung 3.1). Auch die Abhängigkeit der Bandlücke von der Temperatur muss dabei berücksichtigt werden. BB-Übergänge werden normalerweise nur bei relativ hohen Temperaturen ($T > 50 \text{ K}$) beobachtet, weil die Ladungsträger bei niedrigen Temperaturen an flache Defekte gebunden sind.

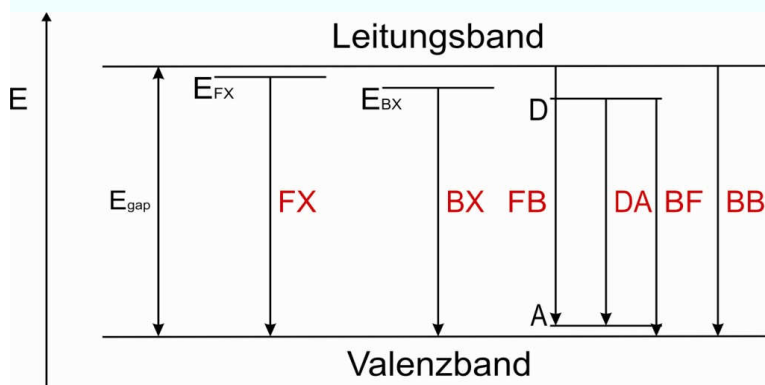


Abbildung 3.1: Mögliche Übergänge, die bei der PL-Spektroskopie beobachtet werden können

b) Exzitonische Übergänge

Exzitonen sind durch Coulombwechselwirkung gebundene Elektronen und Löcher. Dabei unterscheidet man stark lokalisierte Exzitonen (Frenkel-Exzitonen) mit hohen Bindungsenergien ($E \approx 1 \text{ eV}$) und Wannier-Mott-Exzitonen, deren lokale Ausdehnung sich über mehrere Gitterkonstanten erstreckt und die Bindungsenergie entsprechend nur wenige meV beträgt. Man unterscheidet darüber hinaus freie Exzitonen FX und gebundene Exzitonen BX. In II-VI-Halbleitern mit typischerweise hohen Defektkonzentrationen sind Exzitonen meistens an Störstellen gebunden. Hier wiederum unterscheidet man bei der PL von CdTe in der Regel nur zwischen Bindungen an neutrale Akzeptoren (A_0X) und an neutrale oder negativ geladene Donatoren (D_0X) bzw. (D^-X) [HAM01]. Die beobachtete Energie freier Exzitonen beträgt

$$h\nu_{\text{FX}} = E_{\text{gap}} - \frac{m_r e^4}{2\hbar^2 \cdot (4\pi \cdot \epsilon \epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{n^2} = E_{\text{gap}} - E_{\text{FX}}, \quad m_r = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_l} \right)^{-1}, \quad 3.3$$

mit der reduzierten Masse m_r und der effektiven Elektronen- und Lochmasse m_e und m_l . Desweiteren bezeichnet e die Elementarladung, \hbar das Plancksche Wirkungsquantum geteilt durch 2π , ϵ die Dielektrizitätszahl des Halbleitermaterials (für CdTe ist $\epsilon = 10,36$ [GRA94]), ϵ_0 die Dielektrizitätszahl im Vakuum und n den Grad des angeregten Zustandes, wobei Übergänge für $n > 1$ experimentell kaum zu beobachten sind [EBE07], [KNO63]. Die Bindungsenergie E_{FX} eines Exzitons in CdTe beträgt 9,8 meV [FRA90]. Die beobachtete Energie gebundener Exzitonen beträgt

$$h\nu_{\text{BX}} = E_{\text{gap}} - E_{\text{BX}}, \quad 3.4$$

wobei die Bindungsenergie an einen Defekt gebundener Exzitonen für gewöhnlich einige meV höher ist, als die Bindungsenergie freier Exzitonen. Die Intensität der Übergänge lässt sich durch

$$I_{\text{FX/BX}} \propto P_{\text{an}}^k \quad 3.5$$

mit einem Proportionalitätsfaktor k beschreiben, der die Abhängigkeit der Intensität des gemessenen Übergangs von der Anregungsleistung angibt. Für exzitonische Übergänge sind Werte von $1 < k < 2$ typisch [SCH92]. Eine Erhöhung der Anregungsleistung P_{an} führt somit zu einer superlinearen Erhöhung der Intensität des beobachteten exzitonischen Übergangs. Eine Erhöhung der Temperatur hat verschiedene Effekte auf exzitonische Übergänge. Zunächst führt die Erhöhung der Temperatur zu einem thermisch induzierten Bruch der Bindung zu Defekten (thermisches Löschen), so dass die Intensität von PL-Linien, die aufgrund von an Störstellen gebundenen Exzitonen detektiert werden, schnell abnimmt. Aufgrund zunehmender Wechselwirkung mit Phononen kommt es bei freien Exzitonen zunächst zu einer Linienverbreiterung und schließlich auch zu einer Dissoziation des Elektron-Loch-Paares und damit zu freien Ladungsträgern. Die energetische Position der Linien hängt nur von der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke, nicht aber von der Anregungsleistung ab [EBE07].

c) Defektübergänge

Für störsstellenkorrelierte Übergänge unterscheidet man zwischen

- 1.) Übergängen von Elektronen, die an Donatoren gebunden sind und mit einem Loch im Valenzband rekombinieren: BF (bound-to-free)- oder (D,h)-Übergang,

- 2.) Übergängen von Löchern, die an Akzeptoren gebunden sind und mit einem Elektron aus dem Leitungsband rekombinieren: FB (free-to-bound)- oder (e,A)-Übergang,
- 3.) Übergänge von Elektronen, die an Donatoren gebunden sind und mit einem Loch rekombinieren, das an einen Akzeptor gebunden ist: DA-Übergang.

Für die ersten beiden Fälle beträgt die Übergangsenergie

$$h\nu_{\text{BF/FB}} = E_{\text{gap}} - E_{\text{D/A}} + \frac{k_{\text{B}}T}{2}. \quad 3.6$$

Die Intensität des Übergangs lässt sich durch

$$I_{\text{BF/FB}} \propto \sqrt{\frac{h\nu - E_{\text{gap}} + E_{\text{D/A}}}{k_{\text{B}}T}} \cdot \exp\left(\frac{h\nu - E_{\text{gap}} + E_{\text{D/A}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad 3.7$$

beschreiben [EAG60]. Bei DA-Übergängen muss zusätzlich die Coulombenergie zwischen Donator und Akzeptor E_{C} berücksichtigt werden, so dass sich für die Übergangsenergie

$$h\nu_{\text{DA}} = E_{\text{gap}} - (E_{\text{D}} + E_{\text{A}}) + \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon \epsilon_0 r} = E_{\text{gap}} - (E_{\text{D}} + E_{\text{A}}) + E_{\text{C}} \quad 3.8$$

ergibt. Die Abhängigkeit der Intensität eines störstellenkorrelierten Übergangs lässt sich wie im Falle exzitonerischer Übergänge durch Gleichung 3.5 beschreiben, wobei hier im Allgemeinen $0,5 < k < 1$ gilt [SCH92]. Außerdem kommt es bei zunehmender Anregungsleistung zur Generation weiterer Paare und damit zu einer Verringerung des mittleren räumlichen Abstandes zwischen den DA-Paaren. Die mittlere Coulombenergie steigt damit an und die Linien werden blauverschoben. Mit zunehmender Messtemperatur verschiebt sich die detektierte Photonenenergie mit $k_{\text{B}}T/2$ bei Band-Störstellen-Übergängen. Bei DA-Übergängen kommt es ebenfalls zu einer Blauverschiebung, weil die Übergangswahrscheinlichkeit für derartige Übergänge nach [THO65] mit dem Abstand r der Paare voneinander exponentiell abnimmt. Je höher die Temperatur ist, desto wahrscheinlicher wird die nicht strahlende Ionisation von einer der beiden beteiligten Störstellen. Damit verringert sich der mittlere Abstand der Paare mit zunehmender Temperatur und die Linien werden nach Gleichung 3.8 zu höheren Energien verschoben.

d) Weitere Aspekte und Zusammenfassung

Neben den oben erklärten Aspekten für die Analyse von PL-Spektren spielen weitere Faktoren eine Rolle. So ist die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke nicht linear und macht sich im Allgemeinen erst bei Temperaturen von einigen 10 K bemerkbar. Hier kann es bei DA-Übergängen zur gegenseitigen Aufhebung der bandlückenbedingten Rotverschiebung

und der Blauverschiebung infolge nicht strahlender Rekombination kommen. Durch das Thermalisieren eines donatorgebundenen Elektrons oder eines akzeptorgebundenen Loches kann sich ein DA-Übergang in einen FB- bzw. BF-Übergang umwandeln. Wie stark sich die energetische Lage eines DA-Übergangs durch eine Variation der Leistung verändert, kann auch nur schwer vorhergesagt werden, insbesondere kann es zu einer Sättigung sowohl der Intensität als auch der energetischen Verschiebung des Übergangs kommen. Um die unterschiedlichen Leistungsabhängigkeiten verschiedener Übergänge (k-Werte) zu messen ist es sinnvoll, bei der Betrachtung von exzitonischen Übergängen auch auf exzitonische Linien zu Normieren. Bei der Betrachtung von rein defektkorrelierten Übergängen ist es somit auch erforderlich, auf entsprechende Linien zu normieren, was bereits im Vorfeld eine gewisse Kenntnis der Natur der gemessenen Übergänge voraussetzt. Es lassen sich jedoch bestimmte Phänomene, die sich an gemessenen Übergängen durch Variation der Messparameter Temperatur und Leistung ergeben, eindeutig Übergängen einer bestimmten Art zuordnen. So sind k-Werte über eins ein sicheres Indiz für exzitonische Übergänge und eine Blauverschiebung eines Übergangs ein ebenso sicherer Hinweis auf einen DA-Übergang. Tabelle 3.1 fasst den Einfluss der Variation der wesentlichen Messparameter auf die zu beobachtenden Übergänge zusammen.

Übergang	Parameter	Einfluss des Parameters auf die Intensität des Übergangs	Einfluss des Parameters auf die energetische Lage des Übergangs
FX	Leistung	superlineare Zunahme	kein Einfluss
	Temperatur	Zunahme Linienbreite	Rotverschiebung (wie Bandlücke)
BX	Leistung	superlineare Zunahme	Kein Einfluss
	Temperatur	schnelles Thermalisieren	nicht zu beobachten
FB/BF	Leistung	sublineare Zunahme	kein Einfluss
	Temperatur	Zunahme Linienbreite	Zunahme mit $k_B T$
DA	Leistung	sublineare Zunahme	Blauverschiebung
	Temperatur	kein Einfluss	Blauverschiebung

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der möglichen Übergänge und der Einfluss der Variation der Messparameter auf die detektierten Energien und Intensitäten der Übergänge.

3.1.2 Photolumineszenzanregungsspektroskopie

Die Photolumineszenzanregungsspektroskopie (PLE) ist eine Variante der PL-Spektroskopie. Dabei wird nicht mit einer bestimmten Energie angeregt und ein breiter Spektralbereich detektiert, sondern genau entgegengesetzt die Lumineszenz eines bestimmten Übergangs bei Variation der Anregungsenergie detektiert. Dafür sind nur ein hinreichend empfindlicher

Detektor und eine Lichtquelle variabler Photonenenergie (im Idealfall ein durchstimmbarer Laser) erforderlich. Mit der PL-Spektroskopie kann normalerweise nur die strahlende Rekombination des niedrigsten angeregten Zustandes eines Rekombinationspfades beobachtet werden. Höher angeregte Zustände sind entweder zu schwach oder werden von intensiveren Linien überlagert. Die PLE-Spektroskopie ermöglicht es, höhere Zustände eines Defektes selektiv anzuregen und damit sichtbar zu machen. Gleichzeitig kann gezeigt werden, dass bestimmte, in der PL sichtbare Übergänge zum gleichen Defekt gehören. Dafür detektiert man auf der niedrigsten Übergangsenergie eines bestimmten Defekts. Im PLE-Spektrum werden dann Übergänge detektiert, wenn höherenergetische Übergänge dieses Defektes angeregt werden. Die PLE-Spektroskopie macht es somit möglich, nicht nur die Rekombinationspfade bestimmter Übergänge nachzuvollziehen, sondern Übergänge überhaupt erst sichtbar zu machen, die im PL-Spektrum normalerweise nicht sichtbar sind.

3.1.3 Phononenrepliken

Wenn im Halbleiter durch die Anregung von Elektron-Loch-Paaren und deren strahlende Rekombination Photonen emittiert werden, so können diese Photonen mit dem Gitter in Wechselwirkung treten. Dabei gelten Energie- und Impulserhaltung. Entsprechend der Dispersionsrelationen von Photonen und Phononen, die in Abbildung 3.2 skizziert sind, ist eine Wechselwirkung mit optischen Phononen in der Nähe des Γ -Punktes möglich. In Verbindungshalbleitern dominiert dabei die Ankopplung an die longitudinal-optischen-Phononen [DEA79].

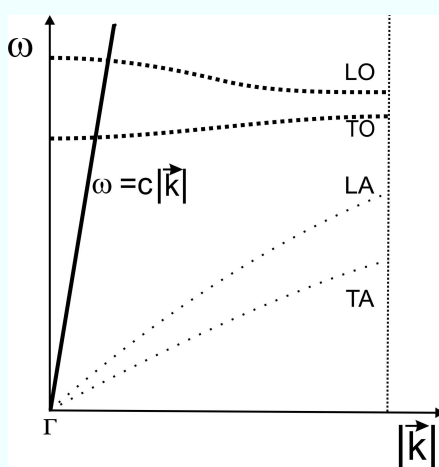


Abbildung 3.2: Dispersionsrelation von Photonen (durchgehende Linie) und optischen (LO/TO) und akustischen (LA/TA) Phononen (gepunktete Linien)

Das Photon gibt dabei einen Teil seiner Energie ab. Im PL-Spektrum ist die Phononenwechselwirkung somit durch eine Nebenlinie an der niederenergetischen Flanke

einer PL-Linie zu erkennen. Je nach Kristallqualität sind auch mehrmalige Wechselwirkungen der Photonen mit dem Gitter möglich, die durch äquidistant auftretende Übergänge zunehmender Ordnung sichtbar werden. Der energetische Abstand eines Übergangs n-ter Ordnung von einem Übergang (n+1)ter Ordnung ist durch die Energie der LO-Phononen am Γ -Punkt gegeben. Man spricht bei diesem Phänomen von Phononenrepliken eines PL-Übergangs. Die Intensitäten I_n der Phononenrepliken n-ter Ordnung sind durch eine Poisson-Verteilung gegeben [HUA50]:

$$I_n = I_0 e^{-N} \cdot \frac{N^n}{n!} \quad 3.9$$

Dabei ist I_0 die Intensität der Replik nullter Ordnung, also der regulären PL-Linie, und N der Phononenkopplungsparameter (oder nach den Autoren von [HUA50] Huang-Rhys-Parameter), der dem Mittelwert der Anzahl der generierten Phononen entspricht. Der Kopplungsparameter lässt sich nach [HOP59] mit

$$N = \frac{1}{4\pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{a_0} \cdot \frac{1}{E_{LO} \sqrt{2\pi}} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad 3.10$$

berechnen. Dabei sind a_0 der effektive Bohrsche Radius des Photonen emittierenden gebundenen Teilchens, ϵ_∞ ist die optische relative Dielektrizitätskonstante (für CdTe ist $\epsilon_\infty = 7,18$ [GRA94]) und E_{LO} ist die Energie des longitudinal-optischen Phonons am Γ -Punkt. Die Energie der LO-Phononen beträgt in CdTe dabei etwa 21 meV [MOL84].

3.2 Strom-Spannungscharakteristik einer Solarzelle

Die Charakterisierung einer Solarzelle im Hinblick auf ihre elektrische Leistung $P = I \times U$ erfolgt über die Interpretation ihrer Strom-Spannungs-Charakteristik, die auch als I-U-Kennlinie bezeichnet wird, und den spannungsabhängigen Verlauf des von der Zelle generierten Stroms beschreibt. Eine schematische Darstellung einer I-U-Kennlinie ist in Abbildung 3.3 gegeben.

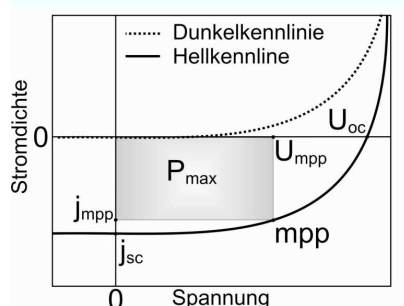


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung einer j-U-Kennlinie einer Solarzelle mit Leerlaufspannung U_{oc} bei $j = 0$, Kurzschlussstromdichte j_{sc} bei $U = 0$ und den entsprechenden Größen am Punkt maximaler Leistung mpp.

Dabei wird in Solarzellen anstelle eines Stromes I für gewöhnlich eine Stromdichte $j = I/A$ angegeben, um unterschiedlich große gemessene Bereiche besser vergleichen zu können. Die Abbildung zeigt den qualitativen Verlauf einer im Dunkeln gemessenen (gestrichelte Linie) und einer im Hellen gemessenen Kennlinie (durchgehende Linie). Die Abhängigkeit der Stromdichte von der Spannung entspricht einem um die Photostromdichte j_p verschobenen Diodenverlauf, der durch die Gleichung

$$j(U) = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right\} - j_p \quad 3.11$$

mit der Sättigungssperrstromdichte j_0 beschrieben werden kann [SZE81]. In der Abbildung sind weiterhin die im Leerlauf ($j = 0 \text{ A/cm}^2$) gemessene Leerlaufspannung U_{oc} , die im Kurzschlussfall ($U = 0 \text{ V}$) gemessene Stromdichte j_{sc} und die entsprechend am Punkt maximaler Leistung P_{max} gemessenen Parameter j_{mpp} und U_{mpp} (mpp - maximum power point) dargestellt. Der Wirkungsgrad η einer Solarzelle der Fläche A ist nun definiert als der Anteil der von der Solarzelle generierten Leistung P_{max} an der insgesamt eingestrahlichten Leistung P_{ein} :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{ein}} = \frac{FF \cdot j_{sc} \cdot U_{oc}}{P_{ein}} \cdot A. \quad 3.12$$

Dabei entspricht der Füllfaktor

$$FF = \frac{j_{mpp} \cdot U_{mpp}}{j_{sc} \cdot U_{oc}} \quad 3.13$$

dem Verhältnis der Fläche des Rechtecks, das durch die Parameter am Punkt maximaler Leistung aufgespannt wird zur Fläche des Rechteckes, das durch das Produkt von Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung definiert ist. In der realen Solarzelle spielen viele weitere Effekte eine Rolle, die in guter Näherung durch ein Ein-Dioden-Modell wiedergegeben werden können [SZE81]. Dabei werden entsprechend dem in Abbildung 3.4 gezeigten Ersatzschaltbild auch ein Parallelwiderstand R_p und ein Serienwiderstand R_s berücksichtigt.

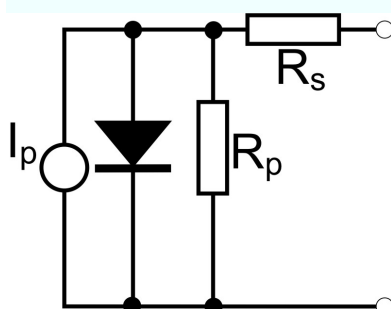


Abbildung 3.4: Ersatzschaltbild zum Ein-Dioden-Modell der Solarzelle

Die Diodengleichung 3.11 geht dann in folgende Form über:

$$j(U) = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{e(U - R_s j A)}{kT}\right) - 1 \right\} + \frac{U - R_s j A}{R_p A} - j_p . \quad 3.14$$

Dabei lässt sich der Parallelwiderstand R_p anhand des Anstiegs der Kennlinie für negative Spannungen in sehr guter Näherung mit

$$R_p A = \left(\frac{dj}{dU} \right)^{-1} \bigg|_{U \leq 0}$$

bestimmen. Für die genaue Bestimmung des Serienwiderstandes gibt es verschiedene Methoden, die zum Beispiel in [WAG09] vorgestellt und miteinander verglichen werden. Für CdTe Solarzellen kann der Serienwiderstand R_s durch die Gleichung

$$R_s A = \left(\frac{dj}{dU} \right)^{-1} \bigg|_{U=U_{oc}} - \frac{nk_B T}{j_p q}$$

in guter Näherung bestimmt werden. Die Gleichung gilt unter Beleuchtung der Zelle mit dem Idealitätsfaktor n der Diode. Der flächenbezogene Parallelwiderstand einer guten Solarzelle sollte möglichst hoch sein und liegt für gewöhnlich bei einigen $1000 \Omega \text{cm}^2$, während der Serienwiderstand möglichst gering sein sollte und bei guten Solarzellen im Bereich von einem Ωcm^2 liegt.

Die für die Messung der Kennlinie benutzte Strahlung entspricht einem internationalen Standard, dem so genannten AM 1.5 Spektrum. Die Abkürzung AM steht dabei für *air mass* und die Zahl beschreibt den Weg des Lichtes durch die Atmosphäre. AM 0 entspricht demnach einem Spektrum außerhalb der Atmosphäre im erdnahen Weltraum, AM 1 entspricht einem senkrechten Lichteinfall auf der Erde, zum Beispiel am 21. März eines Jahres am Äquator. Die Leistungsdichte des Spektrums ist auf 1000 W/m^2 normiert [IEC08].

4 Experimentelle Details

Die Analyse der CdTe-Schichten erfolgte vor allem durch die Messung der PL der unterschiedlich präparierten Schichten und durch die Messung der Strom-Spannungs-Charakteristik der Solarzellen, die aus den Schichten hergestellt wurden. Für die Messung der PL wurde ein Messaufbau verwendet, der sich an der Technischen Universität Ilmenau im Institut für Physik befindet. Die Messplätze zur Messung der PL und der I-U-Kennlinien werden in diesem Kapitel kurz beschrieben.

Außerdem wird der am Institut für Festkörperphysik eingerichtete Aufbau zur Herstellung von CdS/CdTe-Solarzellen nach dem CSS-Verfahren vorgestellt. Darüber hinaus wird beschrieben, wie im Rahmen dieser Arbeit eine neue Anlage aufgebaut wurde, mit der die gezielte Veränderung der Stöchiometrie von CdTe und das gleichzeitige Einbringen von Fremdmaterial in jeweiligen Schichten realisiert werden kann.

4.1 Experimenteller Aufbau des PL Messplatzes

Der experimentelle Aufbau der Photolumineszenzspektroskopie ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Mit einem Titan-Saphir-Laser wird eine in einem Helium-Kryostaten fixierte Probe angeregt. Das emittierte Spektrum wird über einen Monochromator von einer Siliziumdiode detektiert. Der Titan-Saphir-Laser wird dabei von einem Argonlaser gepumpt.

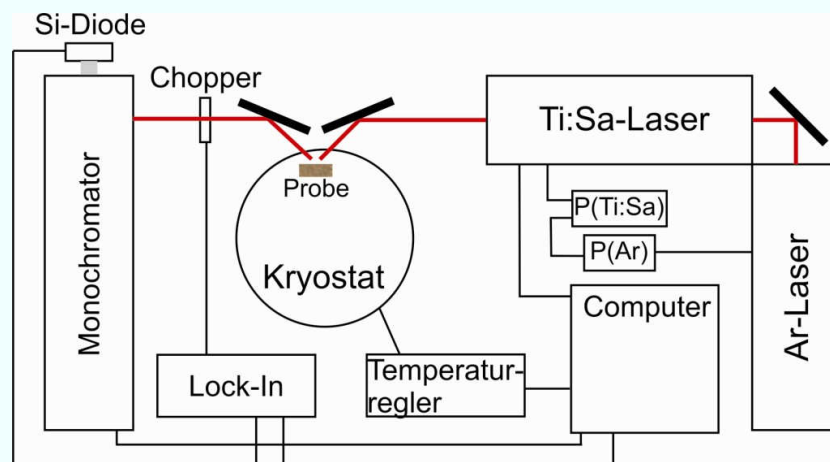


Abbildung 4.1: Messschema der Photolumineszenzspektroskopie

Je nachdem, welche Leistung $P(\text{Ti:Sa})$ des Titan-Saphir-Lasers ausgegeben werden soll, wird die Leistung $P(\text{Ar})$ des Pumplasers geregelt. Das emittierte Spektrum wird über einen Chopper mit Hilfe einer Lock-In-Technik moduliert. Das modulierte Signal, das schließlich von

der Siliziumdiode gemessen wird, wird auf einem Computer wellenlängenaufgelöst dargestellt. Der Computer selbst übernimmt die Steuerung der Laserenergie des regelbaren Ti:Sa-Lasers und der Temperatur der Probe im Kryostat. Die Probe kann auf bis zu 1,8 K abgekühlt werden. Dafür wird der mit Helium gekühlte Kryostat abgepumpt und superfluides Helium entsteht. Im PLE Modus übernimmt der Computer die Steuerung des Monochromators, während die Laserenergie des Ti:Sa-Lasers variiert wird. Die spektrale Auflösung beträgt etwa 1 meV, die ausgegebene Leistung kann zwischen wenigen mW und 500 mW variiert werden, wobei Verluste durch optische Komponenten zwischen Laserausgang und Probe berücksichtigt werden müssen.

4.2 Experimenteller Aufbau des IU Messplatzes

Für die Messung der I-U-Kennlinien steht am IFK ein hochwertiger Solarsimulator zur Verfügung. Er ist in der Lage, mit einer 500 W Xenon Lichtquelle über verschiedene Linsen und Filtersysteme auf einer Fläche von $90 \times 90 \text{ mm}^2$ das nach IEC-60904-9-Norm [IEC08] spezifizierte AM1.5G-Spektrum zu simulieren. Die laterale Homogenität der Beleuchtung beträgt $\pm 2 \%$, die zeitliche Stabilität $\pm 1 \%$ /Stunde. Die Strahlungsintensität lässt sich zwischen 70 und 120 mW/cm^2 variieren. Ein Shutter ist vorhanden, um den Lichteinfall zwischen den Messungen zu unterbinden und damit ein Aufheizen der Proben zu vermeiden.

4.3 Herstellung von CdTe-Schichten im CSS-Verfahren

Am Institut für Festkörperphysik der Universität Jena (IFK Jena) werden industrielle Glassubstrate mit einer transparenten Frontkontaktschicht aus fluordotiertem Zinnoxid mit einem Flächenwiderstand von etwa $7 \Omega/\square$ (Pilkington TEC-Glas) verwendet. Sowohl die Abscheidung von CdS als auch von CdTe erfolgt nach dem CSS-Verfahren in zwei baugleichen Hochvakuumkammern. Eine der Kammern und ihr innerer Aufbau sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Der gesamte Prozess ist an einen Industrieprozess [BON96] angelehnt und für Substratglasgrößen von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ausgelegt. Der Tiegel wird mit Granulat aus CdS oder CdTe gefüllt und kann separat vom Substrathalter geheizt werden. Er ist etwa ein Zentimeter unter dem Substrat fixiert und wird mit einer Lochmaske aus 144 Löchern abgedeckt, wobei jedes Loch als Öffnung einer Knudsenzelle betrachtet werden kann [HÄD09a]. Das Substrat wird während der Schichtabscheidung ebenfalls geheizt. Die räumliche und thermische

Trennung von Tiegel und Substrat wird durch einen Shutter realisiert, der sich zwischen Tiegel und Substrathalter schieben lässt. Öffnen und Schließen des Shutters sind gleichbedeutend mit dem Beginn und dem Ende eines Bedampfungsvorgangs.

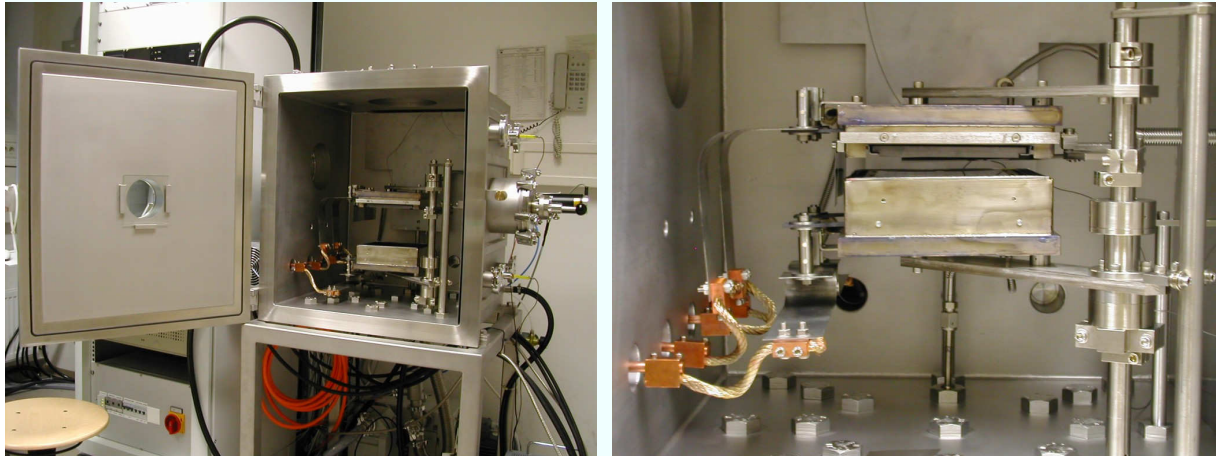


Abbildung 4.2: Äußerer und innerer Aufbau einer CSS Anlage am IFK Jena

Typische Tiegeltemperaturen sind 700 °C bei der CdS-Abscheidung und 660 °C bei der CdTe-Abscheidung. Die Substrate werden dabei auf 500 °C bzw. 450 °C geheizt. Das CSS-Verfahren in Verbindung mit der Lochmaske gewährleistet sehr homogen bedampfte Schichten bei sehr hoher Materialausbeute und Raten von 200 nm/min für CdS und 2 µm/min für CdTe für die angegebenen Temperaturen. Eine genauere Betrachtung des Prozesses ist in [HÄD07] beschrieben. Die Aktivierung der Schichten erfolgt mit CdCl_2 unter Sauerstoffatmosphäre für 40 min bei einer Temperatur von 380 °C. Als Rückkontakt wird eine primäre Schicht aus 3 nm Kupfer und eine sekundäre Schicht aus 20 nm Gold in Anlehnung an [COM04] verwendet. Die Rückkontakte werden zur chemischen Stabilisierung 30 min bei 150 °C an Luft thermisch nachbehandelt.

4.4 Herstellung von CdTe-Schichten durch physikalische Verdampfung

4.4.1 Aufbau und Geometrie eines neuen Anlagenkonzeptes

Mit dem CSS-Verfahren ist zwar eine homogene Abscheidung von CdTe-Schichten bei einer hervorragenden Materialausbeute und schnellem Schichtwachstum möglich, durch den geringen Abstand zwischen Tiegel und Substrat ist jedoch eine in situ Dotierung mit einem Fremdelement nach dem Konzept, wie es in Kapitel 2.2.6 vorgestellt wurde, technisch

schwer zu realisieren, ohne den Tiegel mit dem Fremdmaterial zu kontaminieren. Die Verdampfung von CdTe und Fremdmaterial aus verschiedenen Effusionszellen nach dem Prinzip der physikalischen Verdampfung kann unter bestimmten Voraussetzungen eine Alternative darstellen. Wie diese Voraussetzungen im Detail aussehen, wird in diesem Kapitel diskutiert.

Die Herstellung von CdTe-Solarzellen durch physikalische Verdampfung (PVD-physical vapor deposition) wird unter anderem in [MCC99] und [TAK97] beschrieben, wobei Wirkungsgrade von 12 % bzw. 15 % realisiert werden konnten. Das Grundprinzip dieser Methode bildet das Gleichgewicht aus Cd- und Te_2 -Dampfdruck bei der Verdampfung aus einer CdTe-Quelle, das heißt, es muss $p_{\text{Cd}} = 2p_{\text{Te}_2}$ gelten. Dabei ist zu beachten, dass Te grundsätzlich als Te_2 verdampft, und dass der Dampfdruck von CdTe im Vergleich zu den Dampfdrücken von Cd und Te_2 relativ gering ist. Gleichzeitig muss die Effusion E von Cd und Te aus der Knudsenzelle für eine stöchiometrische Verdampfung gleich groß sein, also $E_{\text{Cd}} = E_{\text{Te}}$. Die in Kapitel 2.2.6 skizzierte Knudsentheorie lässt sich dann separat für Cadmium und Tellur anwenden und die Effusionsrate von CdTe kann somit zu

$$E_{\text{Cd+Te}} = A_Q \frac{4/3 p_{\text{CdTe}}}{\sqrt{2\pi m_{\text{Cd}} k_B T}} \quad 4.1$$

modifiziert werden. Die Herstellung von CdTe-Schichten kann auch aus zwei separaten Quellen erfolgen, und auch die Koverdampfung weiterer Elemente kann durch das PVD-Verfahren einfach umgesetzt werden. Als Verdampferquellen kommen im Allgemeinen Knudsenzellen zum Einsatz. Durch Variation der Quellen- und Substrattemperatur, des Abstands zwischen Substrat und Quelle und durch die Geometrie der Quelle und ihres Tiegels können Wachstumsraten im Bereich von einigen $\mu\text{m}/\text{min}$ erreicht werden. Ein Nachteil gegenüber dem CSS-Verfahren ist die Notwendigkeit geringer Drücke im Rezipienten, um hinreichend hohe freie Weglängen der verdampften Teilchen zu gewährleisten. Auch die Temperatur des Substrates ist aufgrund der Abhängigkeit des Sticking-Koeffizienten von der Substrattemperatur auf weniger als 400 °C begrenzt [MCC03]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde am IFK Jena eine CdTe-Dotierkammer (CaTDoC - Cadmium Telluride Doping Chamber) konzipiert und aufgebaut, die die Vorteile des CSS-Verfahrens im Hinblick auf die Homogenität, die Abscheiderate und die Materialausbeute des Absorbermaterials auf dem Substrat mit den Vorteilen einer PVD-Anlage in Bezug auf die Anwendung eines Koverdampfungsverfahrens zur intrinsischen und extrinsischen Dotierung

von CdTe verbinden soll. In der Anlage sind um eine zentral unter dem Substrat positionierte Quelle aus der Technologie der Molekularstrahlepitaxie (MBE - molecular beam epitaxy) insgesamt sechs weitere Effusionszellen um 20° gegenüber der Zentralquelle verkippt angeordnet. Abbildung 4.3 zeigt eine CAD-Zeichnung der Quellenanordnung und wie diese Anordnung in der fertigen Anlage umgesetzt wurde.

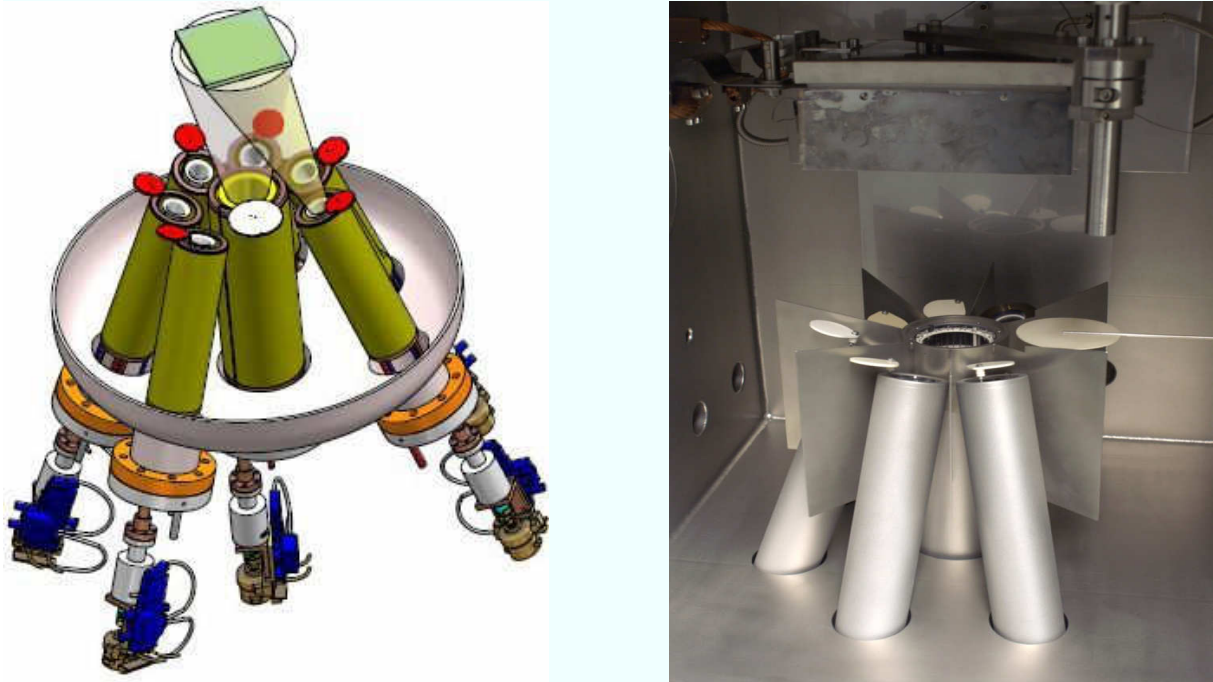


Abbildung 4.3: Anordnung der Verdampferquellen in der CaTDoC-Anlage

Die Geometrie der Hauptquelle ist in einer Art und Weise entworfen worden, die eine füllstandsunabhängige Rate mit einer Fokussierung des Dampfstrahls verbinden soll. In der schematischen Darstellung der Tiegelgeometrie in Abbildung 4.4 (um 90° verkippt) ist ein zylindrischer Primärtiegel aus pyrolytischem Bornitrid (PBN) in einem Abstand R von einem Substrat gezeigt. In diesem Tiegel befindet sich ein weiterer konisch geformter Sekundärtiegel der Länge $L = 120$ mm mit einer unteren Öffnung mit Radius $r = 10$ mm. Während sich im zylindrischen Primärtiegel ein temperaturabhängiger Dampfdruck $p(T)$ des zu verdampfenden Materials ausbildet, treten Teilchen aus der Öffnung zum Sekundärtiegel aus und werden durch dessen konische Form auf das Substrat fokussiert. Die Abscheiderate und Materialausbeute sollte dabei unabhängig vom Füllstand der Quelle sein.

Nach der in Kapitel 2.2.6 beschriebenen Knudsentheorie können zwei Grenzfälle für das Schichtdickenprofil auf dem Substrat definiert werden. Im ersten Fall geht man von einer Verdampfung aus einem Abstand $R + L$ aus, wobei kein Material am konusförmigen Tiegel

kondensiert. Im zweiten Fall geht man von der Verdampfung aus einem Abstand R aus, wobei die fokussierende Wirkung des Sekundärtiegels vernachlässigt wird (siehe Abbildung 4.4). Zur Bestimmung der Abscheiderate auf dem Substrat ist es erforderlich den temperaturabhängigen Dampfdruck $p(T)$ von CdTe zu kennen. Dieser lässt sich nach [KNA91] mit der Gleichung

$$\log(p)[\text{bar}] = -10650 \cdot T^{-1} + (-2,56)\log(T) + 15,08 \quad 4.2$$

bestimmen. Gemäß Gleichung 2.3 kann die Abscheiderate dann für $E_0 = E_{\text{Cd+Te}}$ (Gleichung 4.1) für beide Fälle bestimmt werden, wobei die realen Raten dazwischen liegen sollten. Entsprechende Betrachtungen werden in Kapitel 7 diskutiert.

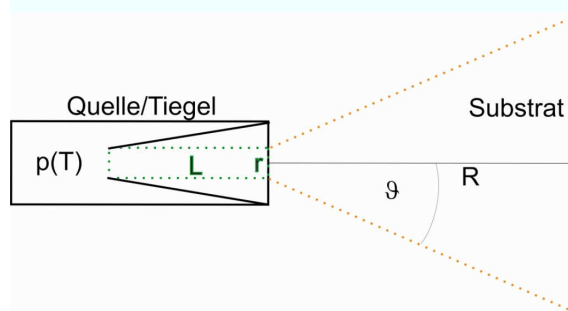


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Tiegelgeometrie der Hauptquelle in der CaTDoC-Anlage

Die Materialausbeute für eine \cos^4 -Verteilung, wie sie die Knudsentheorie vorgibt, ergibt sich durch Integration von Gleichung 2.3 zu knapp 6 % auf einem Substrat der Kantenlänge 10 cm, das sich in einem Abstand R von 20 cm zur Quelle befindet. Das übrige Material kondensiert auf kalten Oberflächen im Inneren der Vakuumanlage. Die Verwendung eines konusförmigen Sekundärtiegels kann zu einer Verbesserung der Ausbeute führen. Eine genaue analytische Betrachtung eines konusförmigen Tiegelaufsatzes, auf dem Gasteilchen adsorbiert und reemittiert werden, ist mathematisch relativ kompliziert und wird in [CRI03] simuliert. Im dort betrachteten Modell für einen konusförmigen Tiegel ist dessen Verwendung mit einer verbesserten Homogenität des auf einem Substrat abgeschiedenen Materials und einer erhöhten Materialausbeute gegenüber dem \cos^4 -Gesetz verbunden.

Inwieweit sich ein fokussierender Sekundärtiegel auf die Materialausbeute, die Abscheiderate und die Homogenität der aufgedampften Schicht für die hier verwendete Geometrie auswirkt, wird in Kapitel 7 beschrieben.

4.4.2 Weitere Eigenschaften des Quellensystems

Um die zentrale Quelle so homogen wie möglich heizen zu können, verfügt sie über zwei separate Heizstufen, eine Tiegelheizung und eine so genannte Hotlip am Tiegelausgang. Beide Heizungen lassen sich bei hohen Temperaturen unabhängig voneinander regeln, eine thermische Rückkopplung lässt sich aufgrund der Nähe der beiden Heizelemente zueinander jedoch nicht vermeiden. Fünf der weiteren sechs Quellen stammen wie die zentrale Quelle aus der MBE-Technologie und lassen sich ebenso separat heizen. Die Quellen sind durch Edelstahlblenden optisch voneinander getrennt, so dass eine gegenseitige Kontamination der Quellen und Wärmeaustausch minimiert werden. Jede Quelle verfügt über einen eigenen pneumatischen Shutter und eine eigene Wasserkühlung. Bei der sechsten Quelle handelt es sich um eine Plasmaquelle, die über einen Mikrowellengenerator und einen Ionisator am Quellenausgang einen Stickstoffionenstrahl bereitstellt. Die Ionisationsoptik lässt dabei eine breite Variation des Verhältnisses von atomarem zu ionischem Stickstoff sowie eine Veränderung der Energie der Ionen zu.

Die zentrale Quelle dient der Verdampfung von CdTe, die übrigen Quellen stellen Cadmium, Tellur, Stickstoff (aus der Plasmaquelle), Phosphor (aus einer speziellen GaP-Quelle), Arsen und Antimon mit hoher Reinheit bereit. Über ein Massenspektrometer können die Partialdrücke in der Kammer bestimmt werden. Grundsätzlich ermöglicht es die Kammer, durch die Koverdampfung von CdTe und Cd oder Te, die Stöchiometrie und damit die Eigendotierung der Absorberschicht gezielt zu variieren und darüber hinaus zusätzliche Gruppe-V-Materialien zur Fremddotierung einzubringen. Über ein weiteres Heizelement kann dabei auch das Substrat geheizt werden.

5 Untersuchung chemisch behandelter Proben

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss der chemischen Nachbehandlung auf die Photolumineszenz von Schichten systematisch untersucht, die im CSS-Verfahren hergestellt wurden. Die dafür verwendeten Proben stammen aus demselben Herstellungsprozess, um zweideutige Ergebnisse aufgrund unterschiedlicher Herstellungsparameter auszuschließen. Zunächst wird eine unbehandelte Probe in Hinblick auf die energetischen Positionen der detektierten PL-Übergänge und deren Abhängigkeit von den verwendeten Messparametern Temperatur und Anregungsleistung untersucht. Die Ergebnisse werden mit bekannten Erkenntnissen aus der Literatur verglichen. Anschließend wird der Einfluss der Nachbehandlung ohne und mit Verwendung von chlorhaltigen Verbindungen untersucht. Dabei werden Chlorwasserstoff und Natriumchlorid als Alternativen für eine Aktivierung mit Cadmiumchlorid vorgestellt. Besonderes Interesse gilt der Analyse der Phononenkopplung des A-Zentrum-Übergangs sowie dessen Einfluss auf die Solarzellenkennlinien der nachbehandelten Proben. Schließlich werden die exzitonischen Übergänge der Proben auch mit Hilfe der PLE näher untersucht und ein Zusammenhang mit dem Auftreten des A-Zentrum- korrelierten Übergangs wird hergestellt.

5.1 Unbehandelte Proben

Das PL-Spektrum der unbehandelten CdTe-Schicht ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Messung wurde bei einer Temperatur von 5 K und einer nominellen Anregungsleistung von 100 mW auf etwa 1 mm² angeregter Fläche durchgeführt. Nominelle Anregungsleistung heißt dabei, dass der aus dem Ti:Sa-Laser austretende Laserstrahl zwar eine Leistung von 100 mW hat, durch optische Verluste an Spiegeln und Linsen auf dem Weg zum Kryostaten jedoch etwa 90 % der Leistung verloren gehen. Als Laserenergie wurden 1,7 eV gewählt, was etwas höher als die Bandlückenenergie von 1,6 eV bei 5 K ist. Somit werden Elektron-Loch-Paare unmittelbar über die Leitungsbandunterkante angeregt und Überschussenergie sowie Störungen durch Phononenprozesse werden minimiert. Darüber hinaus ist durch die Wahl einer geringen Photonenenergie des Lasers auch eine Messung durch das Glassubstrat, den transparenten Frontkontakt und die CdS-Fensterschicht ohne deutliche optische Verluste

möglich, wodurch PL-Messungen in der Nähe des p-n-Übergangs durchgeführt werden können.

In der Abbildung sind Übergänge bei (a) 1,324 eV (mit Z bezeichnet), (b) bei 1,479 eV (als Y mit seinen Phononenrepliken Y_{1LO} und Y_{2LO} bezeichnet), (c) bei 1,557 eV (als DP mit seinen Phononenrepliken DP_{1LO} und DP_{2LO} bezeichnet) und (d) bei 1,591 eV (mit X bezeichnet) zu erkennen. Bei Übergang (c) handelt es sich um einen Doppelübergang, der in Kapitel 5.1.1 diskutiert werden wird. Bei Übergang (d) handelt es sich um das exzitonische PL-Band, das sich aus einzelnen Übergängen von gebundenen und freien Exzitonen zusammensetzt und in Kapitel 5.3 diskutiert werden wird. Es soll hier auch darauf hingewiesen werden, dass der in der Literatur zur PL an polykristallinem Material sehr oft erwähnte A-Zentrum-Übergang, der ein breites Lumineszenzband zwischen etwa 1,38 und 1,48 eV beschreibt, in den hier vorgestellten Proben nicht vorkommt. Dies ist ein Indiz dafür, dass das untersuchte Material nur wenig Verunreinigungen enthält und ermöglicht somit eine sehr genaue Untersuchung des PL-Spektrums einer nicht nachbehandelten polykristallinen CdTe-Probe.

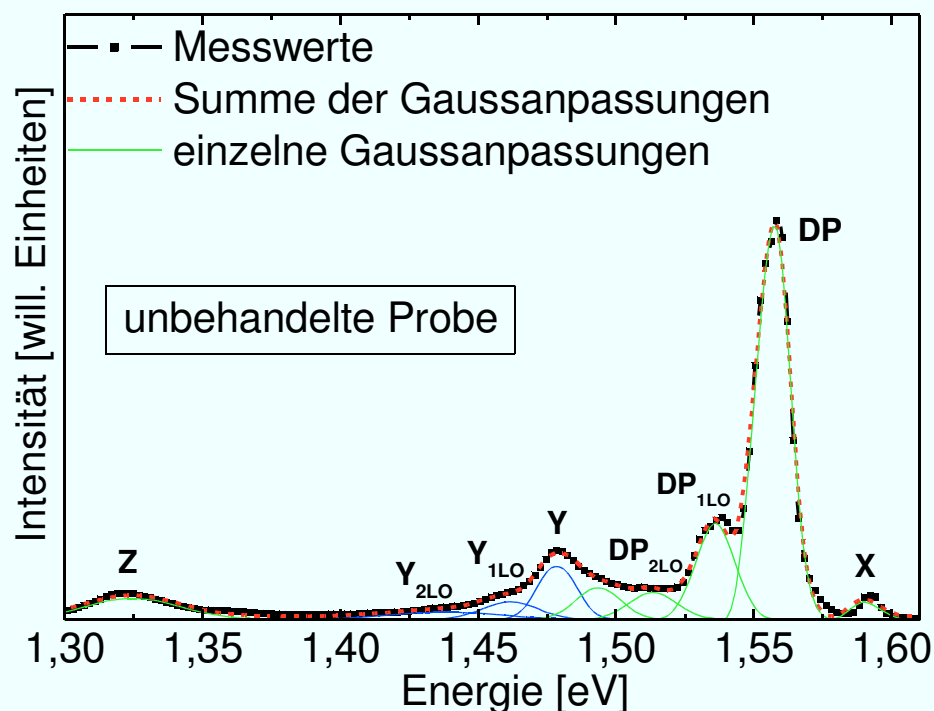


Abbildung 5.1: Photolumineszenzspektrum der unbehandelten Probe bei 5 K Messtemperatur und einer nominalen Anregungsleistung von 100 mW.

Das Spektrum in Abbildung 5.1 ist bis auf den exzitonischen Übergang durch Gaußkurven angepasst und ausgewertet worden. Für das exzitonische Band wird später eine separate Analyse durchgeführt werden. Die Ergebnisse der einzelnen Gaußanpassungen im Hinblick auf die energetische Position der Übergänge im PL-Spektrum (auch die einzelnen

exzitonischen Übergänge) sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst und werden dort mit Literaturdaten verglichen. Darüber hinaus sind die in der Literatur verwendeten Zuordnungen der Übergänge in der Tabelle enthalten. Alle in der Tabelle beschriebenen Übergänge werden im Folgenden diskutiert.

Energie (eV)	Literaturwerte (eV)	Bezeichnung	Bezeichnung in Abb. 4.1
1,596	1,596 ^a	FE	X
1,593	1,593 ^a	D ⁰ X	X
1,591	1,590 ^a	A ⁰ X	X
1,588	1,587 ^a	A ⁰ X	X
1,559	1,549 ^{b,c}	FB (e,A)	DP
1,552	1,541 ^{b,c}	DA ⁽¹⁾	DP
1,539	1,528 ^{b,c}	FB-LO ₁	DP _{1LO}
1,530	1,519 ^{b,c}	DA ¹ -LO ₁	DP _{1LO}
1,517	-	FB-LO ₂	DP _{2LO}
1,510	-	DA ¹ -LO ₂	DP _{2LO}
1,479	1,477 ^b	Y	Y
1,461	1,456 ^b	Y-LO ₁	Y _{1LO}
1,438	1,434 ^b	Y-LO ₂	Y _{2LO}
1,324	-	DA ⁽²⁾	Z

Tabelle 5.1: Die energetischen Positionen und Bezeichnungen der in der unbehandelten Probe beobachteten Übergänge nach einer Gaußanpassung im Vergleich mit Literaturdaten (a: [CON06] bei 10 K an polykristallinem Material, b: [HAL00], c: [SHI98a] jeweils bei 4 K an einkristallinem Material gemessen).

5.1.1 Analyse des Übergangs bei 1,55 eV

Wie in früheren Studien bereits festgestellt wurde ([HAL98a], [AGU03], [GHE05]), handelt es sich beim Übergang mit einer Energie von 1,55 eV um einen Doppelübergang mit einzelnen Peaks bei 1,552 eV und 1,559 eV. Die beiden Übergänge werden in Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 dargestellt und im Hinblick auf ihre Temperatur- bzw. Leistungsabhängigkeit untersucht. Insbesondere in Abbildung 5.3 konnte bei einer geringen Spaltbreite ein sehr gut aufgelöstes Spektrum des von der Probe emittierten Lichtes gemessen werden, in dem die separaten Übergänge deutlich voneinander zu unterscheiden sind.

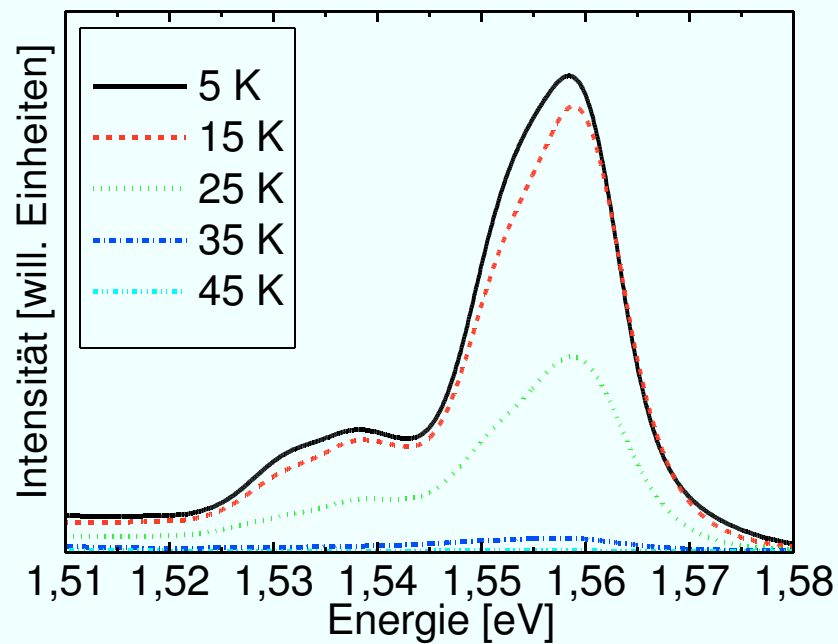


Abbildung 5.2: Temperaturabhängigkeiten der PL-Übergänge zwischen 1,55 und 1,56 eV und ihrer Repliken bei einer nominellen Anregungsleistung von 100 mW.

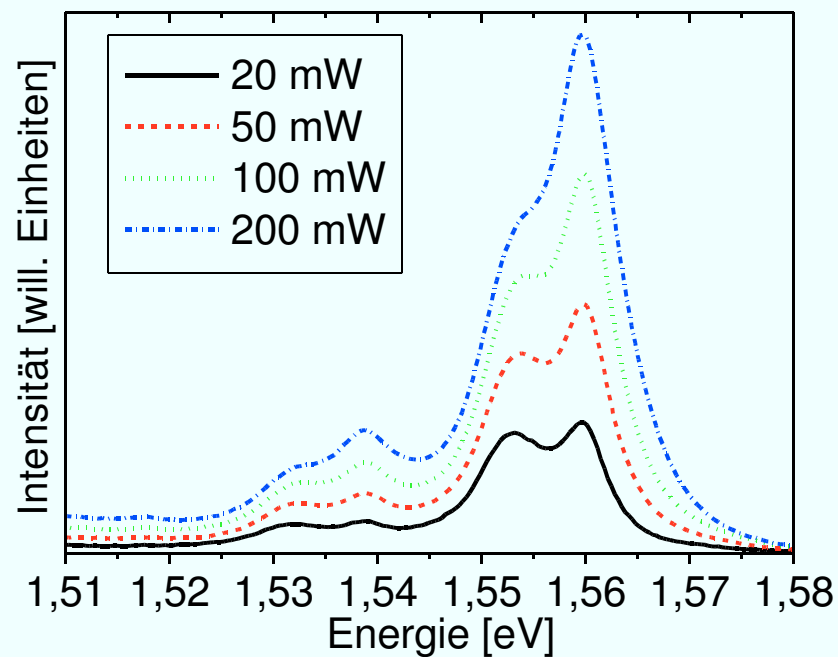


Abbildung 5.3: Leistungsabhängigkeiten der PL-Übergänge zwischen 1,55 und 1,56 eV und ihrer Repliken bei 5 K. Die Auflösung des PL-Spektrums konnte gegenüber Abbildung 5.2 durch Verkleinerung des Messspalts erhöht werden.

Die Intensität beider Übergänge fällt mit zunehmender Temperatur stark ab. Der Übergang bei 1,552 eV fällt dabei mit zunehmender Temperatur bis 15 K etwas schneller ab. Bereits bei Temperaturen von 35 K sind beide Übergänge beinahe verschwunden. Dieses Verhalten bestätigt die Vermutung, dass es sich beim Peak bei 1,552 eV um einen DA-Übergang handelt, wobei der zugehörige Donator so flach in der Bandlücke liegt, dass er bereits bei geringen Temperaturen thermalisiert und in einen FB-Übergang mit einer Übergangsenergie von 1,559 eV übergeht. Das bedeutet, dass beide Übergänge zum selben Akzeptor in der Bandlücke gehören. Nimmt man eine Bandlücke von etwa 1,606 eV an, dann befindet sich dieser Akzeptorzustand also etwa 47 meV über der Valenzbandoberkante, was sehr gut mit einem in der Literatur beschriebenen Akzeptorzustand übereinstimmt [SHI98a], [GHE05]. Die Abhängigkeit der Übergänge von der Anregungsleistung (Abbildung 5.3) zeigt ebenfalls ein unterschiedliches Verhalten der beiden Peaks. Während eine Veränderung der energetischen Position der Übergänge nicht nachzuweisen ist, steigt dagegen die Intensität der Übergänge stark an. Die Intensität des Übergang bei 1,559 eV nimmt dabei wesentlich stärker zu als die des Übergangs bei 1,552 eV. Entsprechend Gleichung 3.5 kann man für die Übergänge einen k-Wert bestimmen, der für den Peak bei 1,552 eV etwa $k = 0,45$ und für den Peak bei 1,559 eV bei etwa $k = 0,6$ liegt, was typische Werte für DA- und FB-Übergänge sind (für gewöhnlich sollte $0,5 < k < 1$ gelten, siehe Kapitel 3.1.1). Vor allem im Falle des 1,552 eV-Übergangs spricht der niedrige k-Wert jedoch für einen hohen Anteil nicht strahlender Rekombination. In den Abbildungen sind auch die longitudinal optischen Phononenrepliken erster Ordnung bei Energien von 1,539 eV und 1,530 eV deutlich zu sehen. Insbesondere ist deutlich zu erkennen, wie sie die relativen Intensitäten der ihnen jeweils zugeordneten nullten Ordnung nachbilden. Im Folgenden wird der hier beschriebene Übergang bei 1,55 eV zur Vereinfachung als DP-Band bezeichnet.

5.1.2 Analyse des Übergangs bei 1,479 eV

Der Übergang bei 1,479 eV wird im Allgemeinen auch Y-Übergang genannt. Seine Abhängigkeiten von einer Variation der Temperatur und Leistung sind in Abbildung 5.4 bzw. Abbildung 5.5 gezeigt. In der Literatur (siehe Kapitel 2.3.2) wird häufig auch ein Übergang bei 1,457 eV derart bezeichnet. In den hier gezeigten Messungen gibt es jedoch keinen

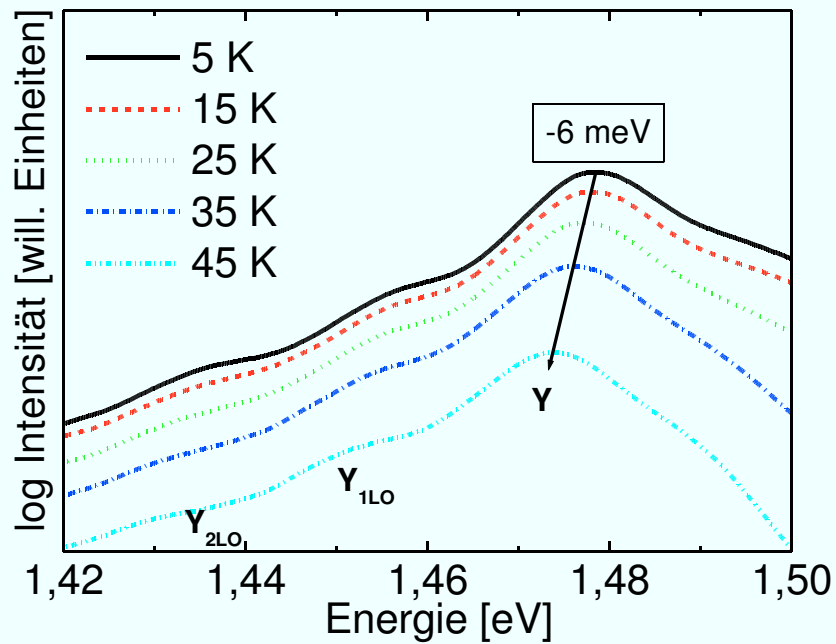


Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit des PL-Übergangs bei 1,77 eV (zur besseren Veranschaulichung in logarithmischer Darstellung) bei einer nominellen Anregungsleistung von 100 mW.

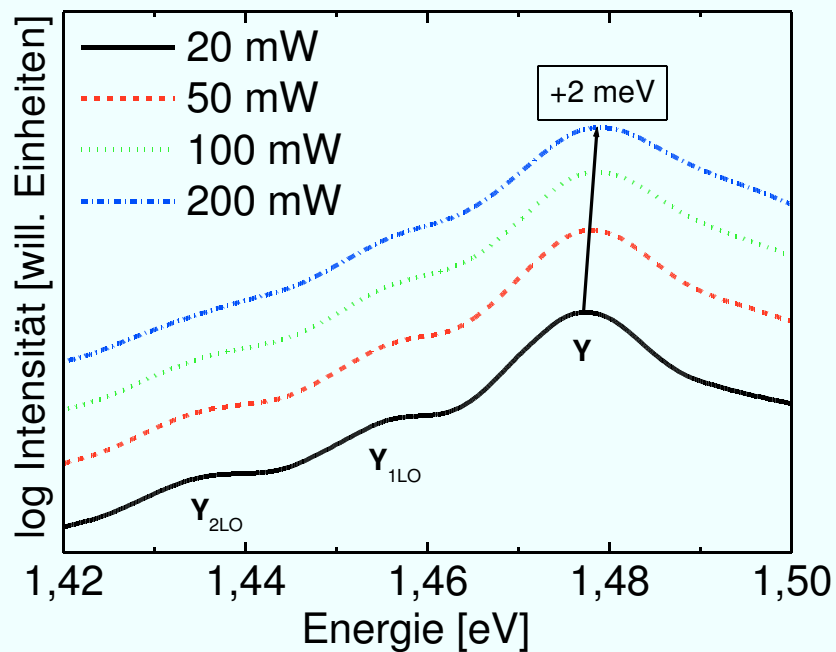


Abbildung 5.5: Leistungsabhängigkeit des PL-Übergangs bei 1,77 eV (zur besseren Veranschaulichung in logarithmischer Darstellung) bei 5 K.

Hinweis auf einen deutlichen Übergang mit dieser Übergangsenergie bis auf die erste Ordnung der Phononenreplik des Übergangs bei 1,479 eV. Da dieser Übergang oft mit dem A-Zentrum-korrelierten Defektband überlagert ist, ist eine Differenzierung in solchen Fällen schwierig. In dem hier beschriebenen Fall ist eine Zuordnung des Y-Übergangs zur Übergangsenergie von 1,479 eV jedoch eindeutig. Die temperaturabhängigen Messungen zeigen dabei eine Verschiebung zu niedrigeren Energien mit zunehmender Temperatur von etwa 6 meV zwischen 5 K und 45 K. Bei den leistungsabhängigen Messungen ist dagegen eine Verschiebung zu höheren Energien zu beobachten. Diese Verschiebung beträgt etwa 2 meV bei einer Variation der Anregungsleistungen von 20 bis 200 mW. Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben wurde, wird der Y-Übergang Exzitonen zugeordnet, die an höherdimensionale Defekte gebunden sind. Wird nun die Anregungsleistung erhöht, kommt es zur Generation von zusätzlichen Exzitonen, die sich ebenfalls an die Defekte binden. Damit nimmt die mittlere Entfernung zwischen diesen gebundenen Exzitonen ab, was zu einer Erhöhung der Coulombwechselwirkung und damit zu einer Erhöhung der detektierten Übergangsenergie führt. Die deutliche Verringerung der Übergangsenergie mit zunehmender Temperatur kann im betrachteten Temperaturbereich nicht allein durch die temperaturabhängige Bandlückenverschiebung erklärt werden. Der entgegengesetzte Effekt wie bei der Leistungszunahme ist dafür bei einer Erhöhung der Temperatur denkbar. Das heißt, die schwache Bindung zwischen Defekt und Exziton wird bereits bei einer geringen Temperaturerhöhung thermisch gelöst. Durch die damit verbundene geringere Anzahl gebundener Exzitonen nimmt ihr mittlerer Abstand zu und die Coulombwechselwirkung verringert sich. Gleichzeitig nimmt damit auch die Intensität des detektierten Übergangs ab.

5.1.3 Analyse des Übergangs bei 1,324 eV

Der auch Z-Übergang genannte Peak bei einer Energie von 1,324 eV ([CON06], [VAT07]) ist in Abbildung 5.6 und Abbildung 5.7 gezeigt. Die temperaturabhängigen Messungen zeigen keine signifikanten Änderungen in den Peakpositionen. Eine Erhöhung der Anregungsleistung von 20 auf 200 mW führt dagegen zu einer deutlichen Verschiebung des Übergangs um 6 meV zu höheren Energien. Dieses Verhalten ist typisch für Übergänge zwischen donatorgebundenen Elektronen mit akzeptorgebundenen Löchern.

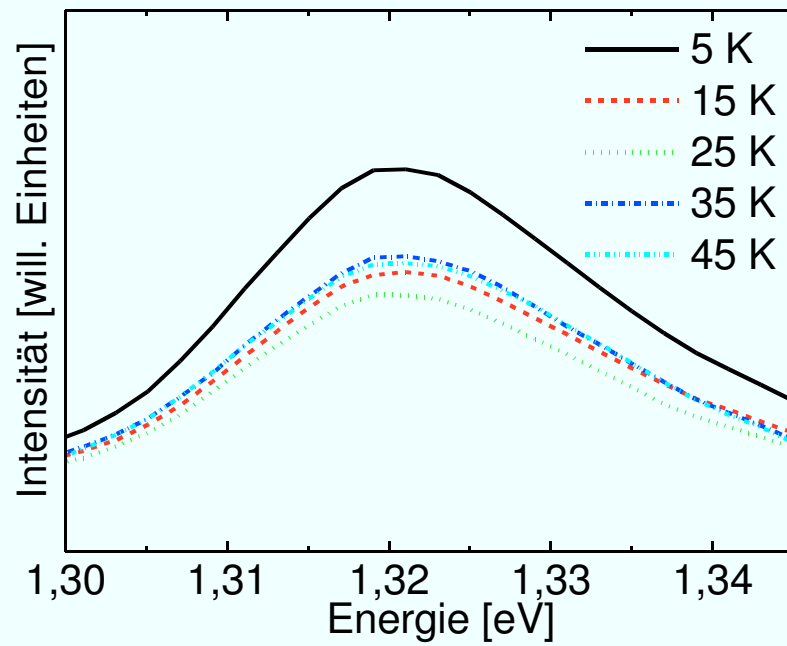


Abbildung 5.6: Temperaturabhängigkeit des Übergangs bei 1,32 eV bei einer nominellen Anregungsleistung von 100 mW.

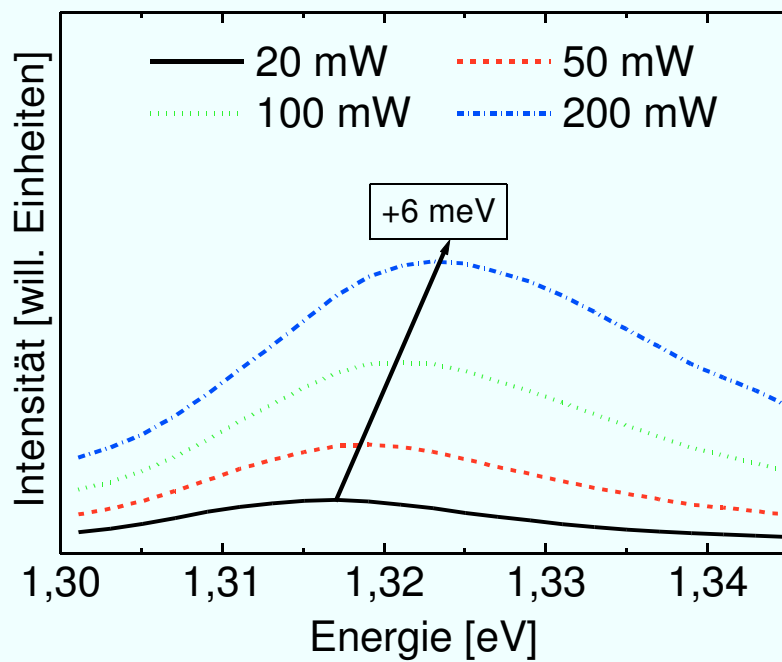


Abbildung 5.7: Leistungsabhängigkeit des Übergangs bei 1,32 eV bei 5 K.

Hier kommt die Verschiebung, ähnlich wie im zuvor beschriebenen Übergang, durch eine Erhöhung der Dichte von DA-Paaren zustande. Damit ist eine Verringerung ihrer mittleren Entfernung verbunden, womit die Coulombwechselwirkung und gemäß Gleichung 3.8 die Übergangsenergie ansteigt. In der Literatur wird die Detektion dieses Übergang mit der Anwesenheit von Sauerstoff in Verbindung gebracht. Dafür ergeben sich in dieser Arbeit jedoch keine Hinweise, da weder im Ausgangsmaterial Sauerstoff nachweisbar ist, noch eine thermische Nachbehandlung unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt wurde. Vielmehr kann man den Z-Übergang intrinsischen Defekten zuordnen, wie im folgenden Kapitel diskutiert werden wird.

5.2 Nachbehandelte Proben

Infolge einer thermischen Nachbehandlung der Schichten kommt es im Allgemeinen zu ausgeprägten strukturellen Änderungen (siehe Kapitel 2.2.2), die sich mit der Photolumineszenzspektroskopie nachweisen lassen. Insbesondere durch die Zugabe von Chlor sollten Komplexe aus intrinsischen Cadmiumleerstellen und extrinsisch zugeführten Chlorverunreinigungen entstehen (Chlor-A-Zentren). Unter welchen Umständen diese Komplexe entstehen, welche Eigenschaften sie haben und wie sie sich auf die aus den untersuchten Schichten hergestellten Solarzellen auswirken, wird nun diskutiert werden.

Dabei werden als Standardparameter von nun an 100 mW Anregungsleistung und 5 K Messtemperatur verwendet, wenn es nicht anders angegeben ist.

5.2.1 Thermisch nachbehandelte Proben

In Abbildung 5.8 ist das mit multiplen Gauß-Kurven angepasste PL-Spektrum einer Probe gezeigt, die ohne Zugabe einer chlorhaltigen Verbindung thermisch nachbehandelt wurde. Dabei wurden für die Zeit und die Temperatur der Behandlung die in Kapitel 4.3 beschriebenen Parameter entsprechend des Standardaktivierungsverfahrens verwendet. Im Vergleich mit Abbildung 5.1, sind in Abbildung 5.8 einige Gemeinsamkeiten in den PL-Spektren zu erkennen. Die exzitonische Region, das DP-Band und der Y-Übergang werden nach wie vor an den gleichen energetischen Positionen detektiert. Der exzitonische Bereich wird in Kapitel 5.3 näher untersucht werden. Im Vergleich zum vorigen Kapitel wird in der Abbildung außerdem ein Übergang bei etwa 1,5 eV noch deutlicher, dessen Natur und

Ursprung jedoch unbekannt sind und hier nicht näher untersucht werden. Der Y-Übergang hingegen ist wesentlich schlechter zu erkennen, da er sich energetisch gerade zwischen diesem Übergang unbekannter Herkunft bei 1,5 eV und einem breiten, mit zahlreichen Phononenrepliken überlagerten Übergang bei 1,43 eV befindet.

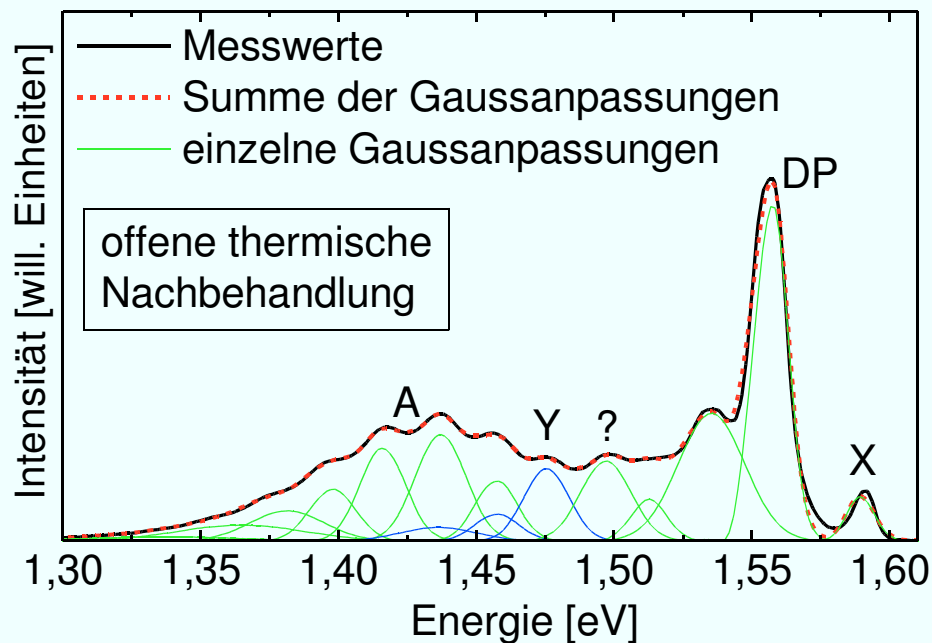


Abbildung 5.8: Photolumineszenzspektrum der thermisch nachbehandelten Probe.

Der Z-Übergang bei 1,32 eV ist im dargestellten PL-Spektrum nicht mehr nachzuweisen. Der für diesen Übergang verantwortliche und bisher unbekannte Defekt ist infolge der thermischen Nachbehandlung verschwunden. Das Auftreten eines PL-Bandes bei 1,43 eV, das auf A-Zentren zurückzuführen ist, ist ein überraschendes Ergebnis, da es ohne die Zugabe von Chlor nicht auftreten sollte. Die Vermutung liegt nahe, dass die für den Z-Übergang verantwortlichen Defekte Cadmiumleerstellen sind, die infolge einer thermischen Nachbehandlung elektrisch aktive Komplexe bilden. Diese Komplexe liegen energetisch flacher in der Bandlücke und lassen sich im PL-Spektrum durch die Messung der A-Zentren-Übergänge nachweisen, wie es in [CON09] beschrieben wird. Ohne die Zugabe von Chlor kommt für diese Komplexbildung beispielsweise Sauerstoff in Frage, oder aber das Ausgangsmaterial weist eine hohe Dichte an intrinsischen Verunreinigungen auf (welche auch Chlor beinhalten können), die erst durch eine thermische Nachbehandlung elektrisch aktiv werden. Da die Probe jedoch offen im Temperofen behandelt wurde, kann ein Einfluss von externem Chlor, womit der Ofen kontaminiert sein könnte, nicht ausgeschlossen

werden. In weiteren PL-Untersuchungen wurden die Proben bei der thermischen Nachbehandlung gegen die möglicherweise mit Chlor kontaminierte Umgebung abgeschirmt. Das entsprechende PL-Spektrum wird in Abbildung 5.9 mit den Gaußanpassungen der einzelnen Übergänge gezeigt.

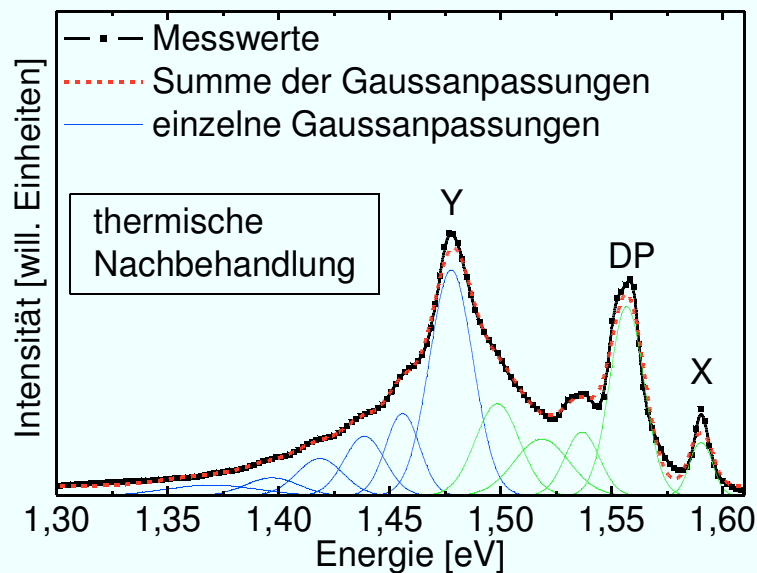


Abbildung 5.9: Photolumineszenzspektrum der im geschlossenen Gefäß thermisch nachbehandelten Probe.

Das dargestellte Spektrum unterscheidet sich von dem in Abbildung 5.8 gezeigten PL-Spektrum durch eine wesentlich höhere relative Intensität des Y-Bandes im Vergleich zum DP-Band, sowie durch das Fehlen des A-Zentrum-Übergangs bei etwa 1,43 eV. Auch die Phononenrepliken des Y-Übergangs, die in äquidistanten Abständen von etwa 20 meV auftreten, sind im Vergleich zu Abbildung 5.8 wesentlich stärker ausgeprägt. Da der mit ausgedehnten Defekten in Verbindung gebrachte Y-Übergang nach wie vor gemessen wird, ist ein Ausheilen der entsprechenden Defekte durch die thermische Nachbehandlung nicht erfolgt. Die Schicht, die zur Messung dieses Spektrums benutzt wurde, konnte darüber hinaus nur unter Verwendung eines anderen Ausgangsmaterials hergestellt werden, wobei dieses Material jedoch von der selben Firma bei demselben potenziellen Reinheitsgrad von 99,999 % (5N-Material) bezogen wurde. Die Messungen zeigen also deutlich, dass bei Verwendung von hinreichend reinem Material eine thermische Nachbehandlung der Proben entgegen früherer Annahmen [KRA10] ausschließlich zu einem Verschwinden des Z-Übergangs, nicht aber zur Entstehung von A-Zentrum-korrelierten Übergängen führt. Das in Abbildung 5.8 zu erkennende Band tritt mit hoher Wahrscheinlichkeit aufgrund von Verunreinigungen in der Anlage zur thermischen Nachbehandlung auf. Das heißt, dass selbst

eine geringe Beimengung von Fremdmaterial, zum Beispiel aus einer kontaminierten Umgebung, bereits zur Detektion von deutlichen A-Zentrum-korrelierten Übergängen im PL-Spektrum führt. Diese Übergänge lassen sich mit Hilfe der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Theorie in Hinblick auf die Kopplung der emittierten Photonen mit dem Kristallgitter untersuchen. Dafür wurde angenommen, dass es sich bei dem breiten Defektband bei einer Energie von 1,43 eV um eine Überlagerung des Y-Übergangs mit seinen Phononenrepliken und einem A-Zentrum-korrelierten Übergang mit den entsprechenden Repliken handelt, wie es beispielsweise von [KOR06] vorgeschlagen wird. Der Übergang nullter Ordnung (oder die Null-Phonon-Linie) wird bei einer Energie von 1,457 eV angenommen. In Abbildung 5.8, wie auch in allen anderen PL-Spektren, die durch multiple Gaußanpassungen beschrieben werden, sind die Anpassungen des Y-Übergangs und seiner Repliken zur besseren Veranschaulichung blau dargestellt. Die Anpassung des PL-Spektrums mit Hilfe von Gaußkurven ermöglicht eine genaue Beschreibung von energetischer Position und Intensität der durch die Repliken generierten Übergänge und somit gemäß Gleichung 3.9 eine Berechnung des Phononenkopplungsparameters (PCP) N nach [HUA50] und [HOP59]. Er entspricht dem Mittelwert der Anzahl der emittierten Phononen und gilt als ein Maß für die Kristallqualität. Unter den gegebenen Annahmen ergibt sich ein PCP für den A-Übergang der offen thermisch nachbehandelten Probe von $N(\text{offenes Tempn}) = 1,75 \pm 0,05$. In Abbildung 5.10 ist ein Vergleich der Intensitäten der gemessenen Repliken n -ter Ordnung mit berechneten Intensitäten gegeben, die sich bei einem PCP von 1,75 ergeben würden. Für den angenommenen PCP von ergibt sich eine maximalen Übereinstimmung. Der Kopplungsparameter für das A-Band wurde dabei mit einer Genauigkeit von 0,05 variiert, was gleichzeitig dem absoluten Fehler dieser Größe entspricht. Man erkennt in der Abbildung, dass sich vor allem für die höheren Ordnungen ab $n = 4$ stärkere Abweichungen zwischen Experiment und Theorie ergeben. In diesem Bereich weisen die Repliken bereits eine sehr geringe Intensität und eine hohe Halbwertsbreite auf und der Einfluss des Rauschuntergrundes im PL-Spektrum wird groß, so dass die Gaußanpassungen hier ungenauer werden. Der PCP lässt sich auch für den Y-Übergang bestimmen und beträgt bei einer Genauigkeit von 0,01 für die unbehandelte Probe $N_Y = (0,32 \pm 0,01)$. Für die beiden oben betrachteten thermisch nachbehandelten Proben lässt sich ein PCP für den Y-Übergang von $0,37 \pm 0,01$ berechnen, was hervorragend zu Daten aus der Literatur passt [HAL98a], [KOR06].

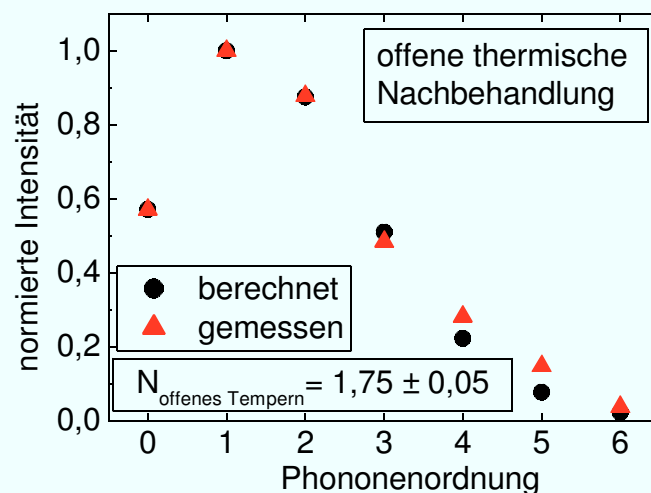


Abbildung 5.10: Vergleich zwischen normierten gemessenen und berechneten PL-Intensitäten der Phononenrepliken des A-Zentrums zur Bestimmung des PCP für die in CdCl_2 -Dampf getemperte Probe.

5.2.2 Mit Chlor nachbehandelte Proben

An den mit Chlor nachbehandelten Proben wurden PL-Spektren gemessen, die dem Spektrum der oben diskutierten offen im Temperofen nachbehandelten Probe stark ähneln. Die entsprechenden PL-Spektren werden für die mit CdCl_2 aktivierte Probe in Abbildung 5.11, für die mit HCl aktivierte Probe in Abbildung 5.13 und für die mit NaCl aktivierte Probe in Abbildung 5.15 mit den jeweiligen Gaußanpassungen gezeigt. Die Aktivierung mit HCl erfolgte dabei in einem speziellen Ofen unter einer Atmosphäre aus 80 % Stickstoff und 20 % Sauerstoff bei Normaldruck. Die qualitative Ähnlichkeit der Spektren wird dadurch deutlich, dass sie alle mit dem gleichen Parametersatz, das heißt der gleichen Anzahl von Gaußkurven, angepasst werden konnten. Die Ergebnisse dieser Anpassungen werden in Tabelle 5.2 zusammengefasst, wo die energetischen Positionen im PL-Spektrum und die Halbwertsbreiten aller beobachteten Übergänge für jede hier betrachtete Probe zusammengefasst werden. Auch wenn sich die Spektren durch die stets gleiche Anzahl von Peaks sehr genau beschreiben lassen, so ergeben sich leichte Verschiebungen bei bestimmten Peakpositionen und Veränderungen in den relativen Intensitäten bestimmter Übergänge. Diese Intensitätsveränderungen spielen vor allem bei den Phononenrepliken des A-Zentrum-korrelierten Übergangs eine Rolle, weil sie herangezogen werden können, um den PCP zu bestimmen. Die Berechnungen der Kopplungsparameter resultieren in verschiedenen Werten für unterschiedliche Aktivierungsverfahren.

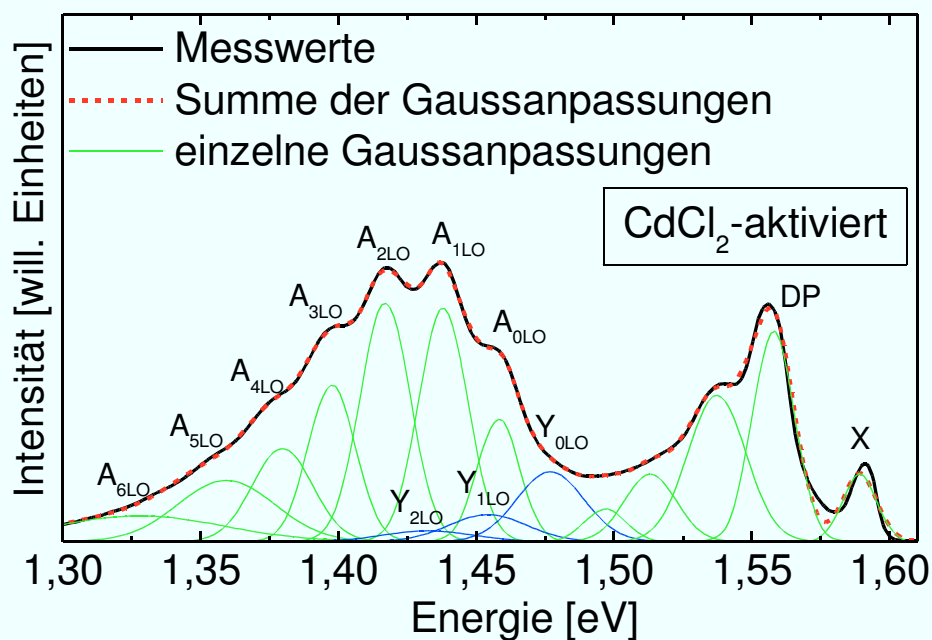


Abbildung 5.11: Photolumineszenzspektrum der CdCl₂-aktivierten Probe bei 5 K Messtemperatur. Der A-Zentrum-Übergang und der Y-Übergang mit den entsprechenden Phononenrepliken sind beschriftet.

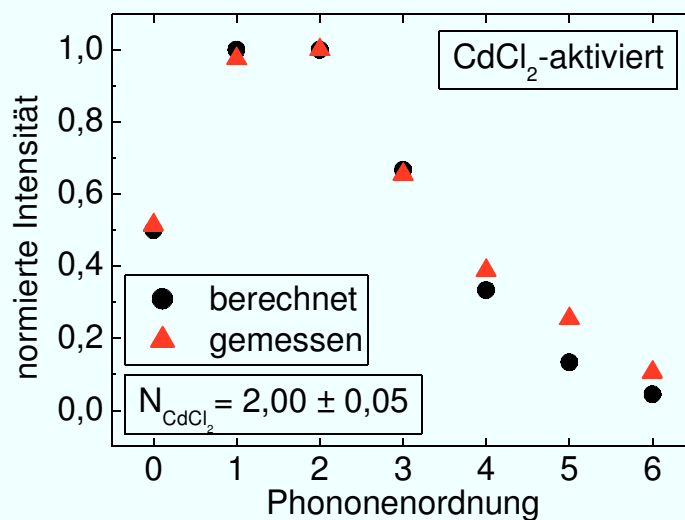


Abbildung 5.12: Vergleich zwischen normierten gemessenen und berechneten PL-Intensitäten der Phononenrepliken des A-Zentrums zur Bestimmung des PCP für die CdCl₂-aktivierte Probe.

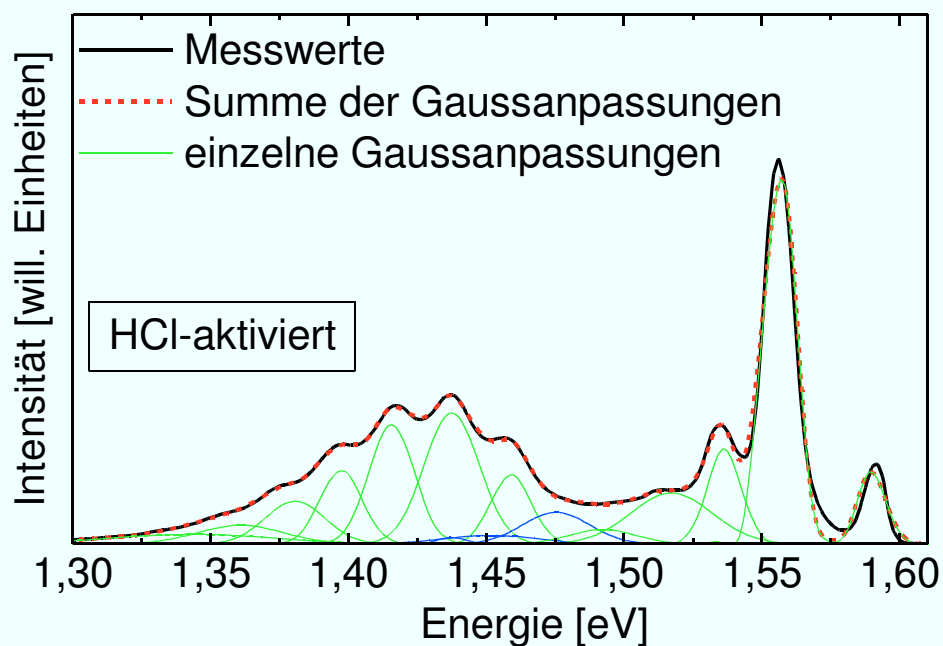


Abbildung 5.13: Photolumineszenzspektrum der HCl-aktivierten Probe bei 5 K Messtemperatur.

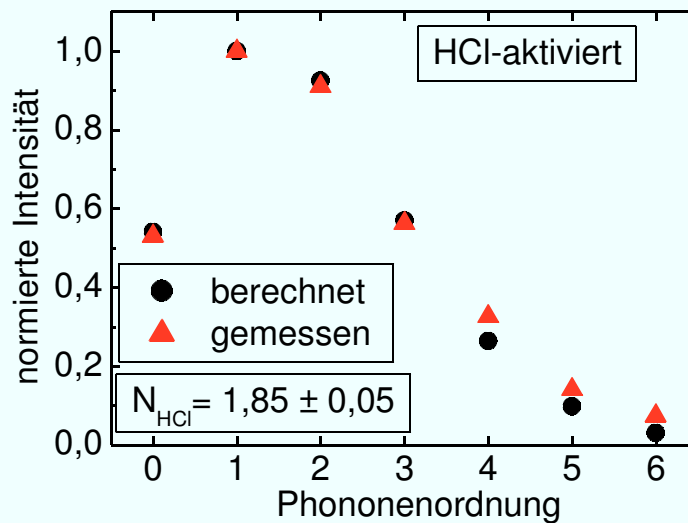


Abbildung 5.14: Vergleich zwischen normierten gemessenen und berechneten PL-Intensitäten der Phononenrepliken des A-Zentrums zur Bestimmung des PCP für die HCl-aktivierte Probe.

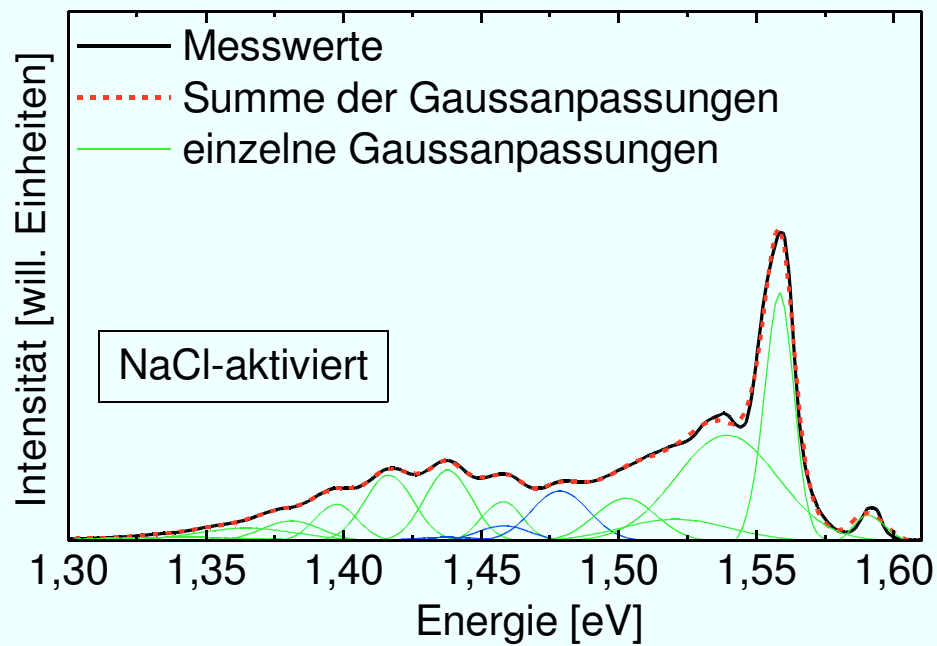


Abbildung 5.15: Photolumineszenzspektrum der NaCl-aktivierten Probe bei 5 K Messtemperatur.

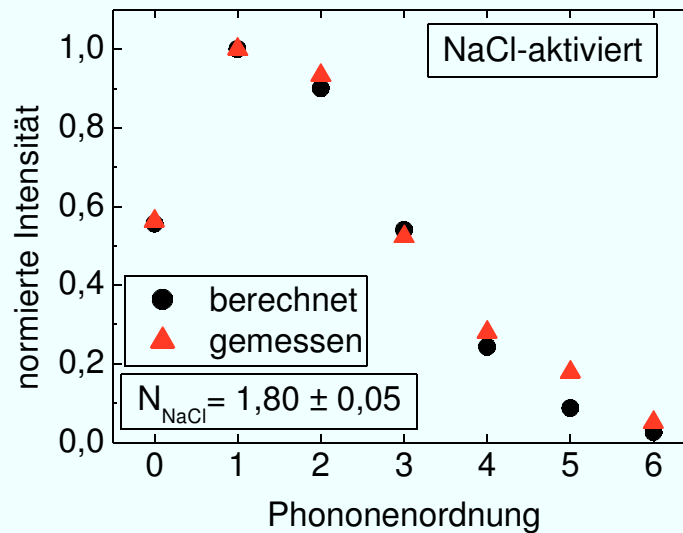


Abbildung 5.16: Vergleich zwischen normierten gemessenen und berechneten PL-Intensitäten der Phononenrepliken des A-Zentrums zur Bestimmung des PCP für die NaCl-aktivierte Probe.

	unbehandelt		getempert		CdCl ₂ -Dampf		CdCl ₂		NaCl		HCl	
	E [eV]	FWHM [meV]	E [eV]	FWHM [meV]	E [eV]	FWHM [meV]	E [eV]	FWHM [meV]	E [eV]	FWHM [meV]	E [eV]	FWHM [meV]
X	1,591	5	1,590	4	1,589	5	1,589	6	1,591	5	1,590	5
DP	1,557	6	1,557	7	1,557	6	1,557	8	1,558	5	1,557	6
DP-1LO	1,536	7	1,537	7	1,535	12	1,537	11	1,539	18	1,536	6
DP-2LO	1,513	9	1,518	12	1,513	6	1,513	9	1,521	19	1,517	15
?	1,494	8	1,498	9	1,497	9	1,497	7	1,502	11	1,492	12
Y	1,479	7	1,478	9	1,476	8	1,477	12	1,479	10	1,475	12
Y-1LO	1,461	10	1,456	7	1,457	8	1,454	14	1,458	9	1,452	17
Y-2LO	1,438	20	1,439	9	1,436	14	1,432	16	1,437	14	1,438	5
A-0LO	-	-	-	-	1,457	8	1,458	8	1,458	7	1,459	7
A-1LO	-	-	-	-	1,437	9	1,438	9	1,438	9	1,437	10
A-2LO	-	-	-	-	1,416	8	1,417	9	1,417	9	1,416	8
A-3LO	-	-	-	-	1,398	8	1,398	9	1,397	8	1,397	8
A-4LO	-	-	-	-	1,381	13	1,380	11	1,381	11	1,381	11
A-5LO	-	-	-	-	1,365	23	1,359	18	1,365	19	1,361	16
A-6LO	-	-	-	-	1,336	28	1,328	30	1,340	30	1,344	29
Z	1,324	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der Daten für die energetischen Positionen E und Halbwertsbreiten FWHM der betrachteten Proben entsprechend der Gaußanpassungen.

Für die CdCl₂-aktivierte Probe ergibt sich $N_{\text{CdCl}_2} = 2,00 \pm 0,05$ (siehe Abbildung 5.12), für die HCl-aktivierte Probe ergibt sich $N_{\text{HCl}} = 1,85 \pm 0,05$ (siehe Abbildung 5.14) und für die NaCl-aktivierte Probe ergibt sich $N_{\text{NaCl}} = 1,80 \pm 0,05$ (siehe Abbildung 5.16). Gegenüber der offen im Temperofen behandelten Probe ergibt sich ein leichter Anstieg des PCP. Die stärkste Kopplung ergibt sich für die mit CdCl₂-aktivierte Probe. Eine thermische Behandlung mit Chlor verursacht in CdTe-Schichten einen Rekristallisationsprozess, der im Allgemeinen zur Verbesserung der Solarzellenkenndaten führt (siehe Kapitel 2.2.2). Dieser Rekristallisationsvorgang unterscheidet sich in Abhängigkeit von der verwendeten chlorhaltigen Verbindung und führt bei Verwendung von CdCl₂ zur besten Kristallqualität der hier betrachteten Proben, wenn man den Kopplungsparameter als Gütemaß für die Kristallqualität betrachtet. Da CdCl₂-aktivierte Proben im Allgemeinen auch zu den besten Ergebnissen bei den Solarzellenkenndaten führen, liegt die Vermutung nahe, dass ein hoher PCP auch zu guten Solarzellen führt. Im nächsten Abschnitt wird diese Annahme für die hier

betrachteten Proben bestätigt werden. Da die Aktivierung nicht im Vakuum oder unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird, kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass reaktive Bestandteile aus der Luft (vor allem Sauerstoff) oder Verunreinigungen im Ofen bei der Formation der A-Zentrum-korrelierten Übergänge beteiligt sind.

Weitere Unterschiede in den betrachteten PL-Spektren der unterschiedlich nachbehandelten Proben ergeben sich bei der Betrachtung der relativen Intensität des A-Übergangs bezüglich des DP-Bandes. Ist Übergang A in der CdCl_2 -aktivierten Probe noch intensiver als das DP-Band, so erreicht er in der HCl-aktivierten Probe nur die Intensität der ersten Replik des DP-Bandes und ist in der NaCl-aktivierten Probe sogar deutlich schwächer als diese erste Replik. Im Bereich zwischen 1,50 und 1,54 eV ist zudem eine breite Emission insbesondere im PL-Spektrum der NaCl-aktivierten Probe zu erkennen. Natrium kann als flacher Akzeptor auf einem Cadmiumplatz eingebaut werden [WEI00], oder auch als Donator-Akzeptor-Paar in einem $(\text{Na}_{\text{Cd}} - \text{Cl}_{\text{Te}})$ -Komplex [ALT00]. Die mit Natrium korrelierten Defekte haben in beiden Fällen relativ geringe Übergangsenergien und könnten für die beobachteten Übergänge im betrachteten Bereich verantwortlich sein. Auch bei der HCl-aktivierten Probe kommt es im Vergleich zur CdCl_2 -aktivierten Probe zu Unterschieden im Bereich von 1,5 eV, deren Herkunft unbekannt ist.

Berechnet man weiterhin den Phononenkopplungsparameter für den Y-Übergang der unterschiedlich aktivierten Proben, so ergeben sich für die HCl- und NaCl-aktivierten Proben Werte von $N_Y = (0,28 \pm 0,02)$, die eher im Bereich der unbehandelten Probe liegen, und für die CdCl_2 -aktivierte Probe kann $N_Y = (0,39 \pm 0,01)$ berechnet werden, was eher im Bereich der thermisch nachbehandelten Proben mit und ohne Verunreinigungen liegt. Wie oben schon erwähnt wurde, hat eine thermische Nachbehandlung kaum Einfluss auf den Y-Übergang (siehe Kapitel 5.2.1). Auch die Behandlung mit einer chlorhaltigen Verbindung führt im Falle von CdCl_2 im Vergleich mit der unbehandelten Probe eher zu einer Erhöhung der Phononenkopplung. Infolge der mit der Aktivierung verbundenen Rekristallisation sollte man eine deutliche Veränderung der Eigenschaften dieses mit ausgedehnten Defekten verbundenen Übergangs erwarten. Die hier vorgestellten Messungen liefern jedoch keinen Hinweis auf signifikante strukturelle Veränderungen, jedoch auch keine Alternativen zur Interpretation dieses Übergangs.

5.2.3 Solarzellen

Die im CSS-Verfahren hergestellten unbehandelten und unterschiedlich nachbehandelten Proben wurden schließlich zu kompletten Solarzellen prozessiert, indem sie mit einem Kupfer-Gold-Rückkontakt bedampft wurden. Die entsprechenden Solarzellenkenndaten werden in Tabelle 5.3 gezeigt.

Behandlung	V_{OC} [mV]	J_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
unbehandelt	534	6,9	35	1,3
getempert	483	0,9	13	0,1
offen getempert	667	13,2	49	4,3
$CdCl_2$	752	21,0	59	9,4
HCl	666	16,8	56	6,3
NaCl	663	19,2	57	7,3

Tabelle 5.3: Leerlaufspannung V_{OC} , Kurzschlussstromdichte J_{SC} , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η der betrachteten Proben

Die unbehandelte Probe zeigt relativ schlechte Solarzellenkenndaten. Nach der thermischen Behandlung können die Solarzelleneigenschaften nicht verbessert werden, vielmehr kommt es zu einer weiteren Verschlechterung der hier gezeigten Eigenschaften. Es gilt zu beachten, dass die thermisch nachbehandelte Probe aus einer mit anderem Ausgangsmaterial hergestellten Schicht präpariert wurde. Eine deutliche Verbesserung der Zelleneigenschaften ergibt sich für die mit Chlor nachbehandelten Proben. Unter diesen hat die mit $CdCl_2$ aktivierte Solarzelle den höchsten Wirkungsgrad.

Zur weiteren Analyse wird der Zusammenhang zwischen Wirkungsgrad, PCP und der relativen Intensität des A-Übergangs gegenüber dem DP-Band in Tabelle 5.4 gezeigt. Daten aus Photolumineszenzmessungen werden hier erstmals auf diese Art und Weise mit Solarzellenkenndaten in Verbindung gebracht. Eine Normierung auf das DP-Band ist dabei sinnvoll, wenn man davon ausgeht, dass dieses Band aufgrund von intrinsischen, akzeptorartigen Verunreinigungen verursacht wird, womit der Einfluss einer Nachbehandlung auf die Form dieses Übergangs nur gering sein sollte. A-Zentrum-korrelierte Übergänge mit einer bestimmten Phononenkopplung entstehen erst infolge der Behandlung mit Chlor. Gleichzeitig sind gut funktionierende Solarzellen mit dem Auftreten des A-Übergangs verbunden, wobei tendenziell ein höherer Kopplungsparameter mit besseren

Solarzelleneigenschaften verbunden ist. Das wird insbesondere bei der mit CdCl_2 aktivierten Zelle mit dem höchsten PCP von $N_{\text{CdCl}_2} = 2,00$ und dem ebenfalls höchsten Wirkungsgrad von $\eta = 9,4 \%$ deutlich. Die A-Zentrum-korrelierten Übergänge im PL-Spektrum lassen sich zwar im Hinblick auf ihre energetischen Positionen nicht voneinander unterscheiden, dennoch ist es nicht von vornherein klar, ob den Übergängen bei verschiedenen Nachbehandlungen trotzdem unterschiedliche chemische Zusammensetzungen zugrunde liegen. Die Photolumineszenz erlaubt es zwar, die strahlende Rekombination aufgrund von Defekten mit nur relativ geringen Konzentrationen im Kristall zu detektieren. Rückschlüsse auf die chemischen Ursachen dieser detektierten Übergänge sind jedoch nur eingeschränkt bei genauer Kenntnis der Prozessbedingungen möglich.

Behandlung	A-Zentrum	η [%]	PCP	A_{max}/DP
unbehandelt	nein	1,3	-	-
getempert	nein	0,1	-	-
offen getempert	ja	4,3	1,75	0,31
HCl	ja	6,3	1,85	0,34
NaCl	ja	7,3	1,8	0,28
CdCl_2	ja	9,4	2	1,11

Tabelle 5.4: Wirkungsgrad η , Phononenkopplungsparameter PCP und die relative Intensität des A-Zentrum-Maximums A_{max} der betrachteten Proben.

Betrachtet man weiterhin die relative Intensität des A-Zentrum-Maximums, so ist auch hier der höchste Wert für die mit CdCl_2 aktivierte Probe gemessen worden und ein Zusammenhang zwischen dieser Intensität und dem PCP wird ebenfalls deutlich. Je intensiver das A-Band (relativ zum DP-Band) ist, desto stärker ist auch die Phononenkopplung an das Gitter und desto höher ist der gemessene Wirkungsgrad der aus den entsprechenden Schichten prozessierten Solarzellen. Eine Vermutung, warum sowohl die Behandlung mit HCl als auch die Behandlung mit NaCl weniger gute Solarzelleneigenschaften generiert, könnte in der Passivierung von Akzeptoren durch Wasserstoff oder Natrium liegen, wodurch dem positiven Effekt von Chlor entgegengewirkt wird.

5.3 Betrachtung der exzitonischen Lumineszenz

Die exzitonische Emission in den PL-Spektren von CdTe hat eine spezielle Bedeutung. Einige Übergänge im exzitonischen PL-Band sind auf Exzitonen zurückzuführen, die an Defekte gebunden sind [CON06]. Diese Defekte sind normalerweise auch verantwortlich für Übergänge, die bei niedrigeren Energien detektiert werden. Auf dieser Tatsache basieren empirische Zusammenhänge wie „Haynes Regel“ [HAY60]. In einkristallinem CdTe wurden im wesentlichen vier exzitonische Übergänge bei Energien von etwa 1,596 eV, 1,594 eV, 1,591 eV und 1,586 eV bei 5 K Messtemperatur detektiert [HOR06]. In polykristallinem CdTe kann das exzitonische Lumineszenzband, das in den vorigen Betrachtungen mit X bezeichnet wurde, trotz der hohen Bandbreite der Übergänge und ihrer geringen energetischen Abstände dennoch mit Methoden der PL untersucht werden. Aufgrund der hohen Bandbreite der einzelnen Übergänge im polykristallinen Material kann man die einzelnen Peaks jedoch nur schwer auflösen. In Untersuchungen von [CON06] an CdTe-Schichten, die mit dem CSS-Verfahren hergestellt wurden, konnten vier charakteristische exzitonische Übergänge an ähnlichen energetischen Positionen wie im Einkristall beobachtet werden (siehe Tabelle 5.1 in Kapitel 5.1). Sie werden dem freien Exziton bei einer Energie von 1,596 eV und einem donatorgebundenen Exziton bei 1,593 eV zugeordnet. Übergangsenergien von 1,591 eV sowie 1,587 eV werden Exzitonen zugeordnet, die an Akzeptorkomplexe gebunden sind wie ($V_{\text{Cd}} - D_{\text{Te}}$) [SET88] oder ($V_{\text{Cd}} - 2D$) [SHI98a], wobei D einen Donator wie beispielsweise Chlor beschreibt [CON09].

Im folgenden Abschnitt wird die exzitonische Lumineszenz in den PL-Spektren der oben beschriebenen Proben aufgelöst und zusätzlich mit Hilfe der Lumineszenzanregungsspektroskopie untersucht. Das heißt, der Einfluss der Nachbehandlung wird speziell auf seine Auswirkungen auf die exzitonischen Übergänge diskutiert und ein Zusammenhang zwischen den Veränderungen in der exzitonischen Region zu Veränderungen im vollständigen PL-Spektrum wird hergestellt.

5.3.1 Photolumineszenz des exzitonischen Übergangs

In Abbildung 5.17 sind die mit Photolumineszenz bei 5 K gemessenen exzitonischen Übergänge aller mit Chlor nachbehandelten Proben im Vergleich zur unbehandelten Probe dargestellt. Die unbehandelte Probe zeigt dabei die aus der Literatur bekannten Übergänge

bei Energien von 1,596 eV, 1,593 eV, 1,591 eV und einen sehr schwachen Übergang bei 1,588 eV, der im Bild nicht separat bezeichnet ist. Der Übergang mit der höchsten Intensität ist in jeder Messung bei einer Energie von 1,591 eV detektiert worden.

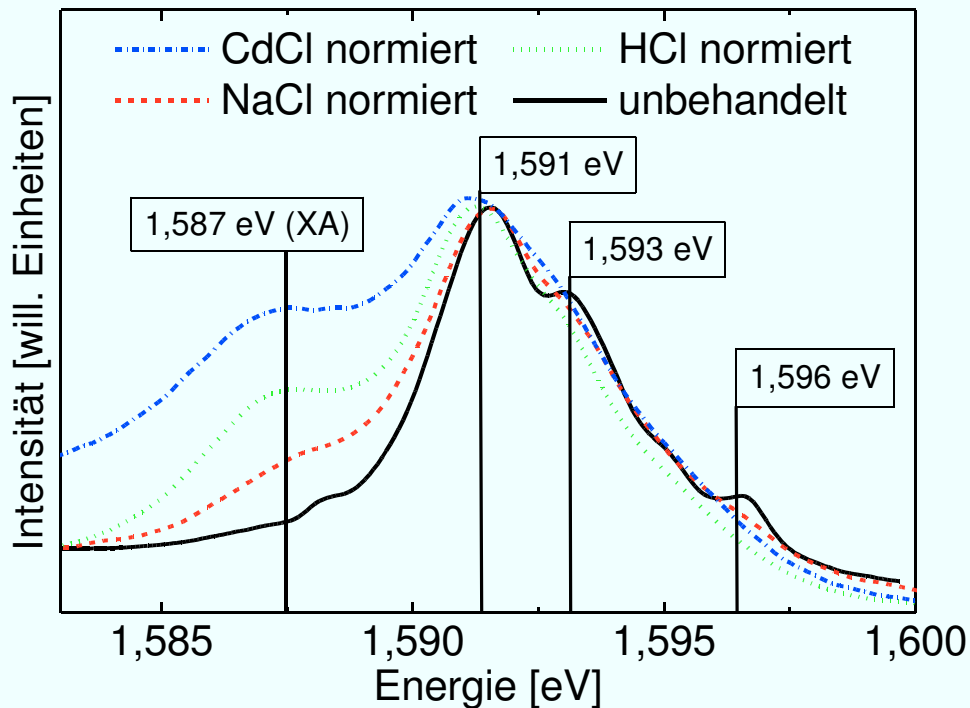


Abbildung 5.17: Die exzitonische Lumineszenz verschieden aktivierter Proben mit gekennzeichneten Übergängen bei 1,587 eV, 1,591 eV, 1,593 eV und 1,596 eV. Die Spektren sind auf den Übergang bei 1,591 eV normiert.

Durch die Nachbehandlung werden verschiedene Änderungen deutlich. Die höher-energetischen Übergänge bei 1,593 eV und 1,596 eV werden deutlich breiter und sind bestenfalls noch als Schultern an der höherenergetischen Seite des nach wie vor intensivsten Übergangs bei 1,591 eV zu erkennen. Eine wesentliche Veränderung ist jedoch das Auftreten eines deutlichen Peaks bei einer Energie von 1,587 eV, der mit (XA) bezeichnet ist. Betrachtet man die vollständigen PL-Spektren der nachbehandelten Proben in Abbildung 5.1, Abbildung 5.11, Abbildung 5.13 und Abbildung 5.15, so kann man feststellen, dass die Detektion eines Übergangs im exzitonischen Bereich bei einer Energie von 1,587 eV im Zusammenhang mit dem Auftreten des A-Zentrum-korrelierten Übergangs bei etwa 1,43 eV steht, welcher aufgrund einer thermischen Nachbehandlung mit einer chlorhaltigen Verbindung entsteht. Anhand dieser Daten kann man davon ausgehen, dass für den exzitonischen Übergang bei einer Energie von 1,587 eV die Rekombination eines Exzitons verantwortlich ist, das an einen wie oben beschriebenen Akzeptorkomplex (zum Beispiel $(V_{cd} - Cl_{Te})$) gebunden ist, der wiederum in Folge der Nachbehandlung mit Chlor entsteht.

Auch die relative Intensität des Übergangs bei 1,587 eV entspricht qualitativ den relativen Intensitäten des A-Übergangs (siehe Tabelle 5.4).

In Abbildung 5.18 bis Abbildung 5.21 sind die PL-Spektren des Exzitonenbandes der verschieden nachbehandelten Proben bei einer Messtemperatur von 1,6 K und unterschiedlichen Anregungsleistungen gezeigt.

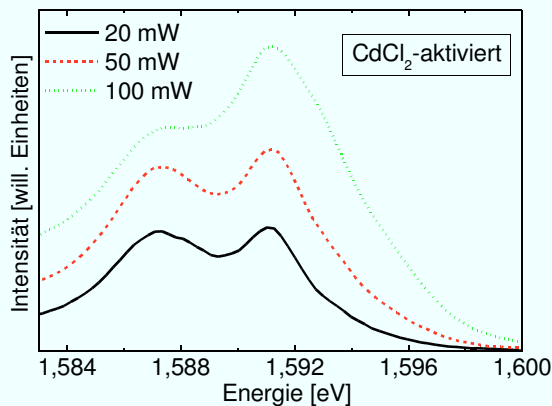


Abbildung 5.18: Leistungsabhängigkeit des exzitonen Lumineszenzbandes der CdCl_2 -aktivierten Probe (gemessen bei 1,6 K).

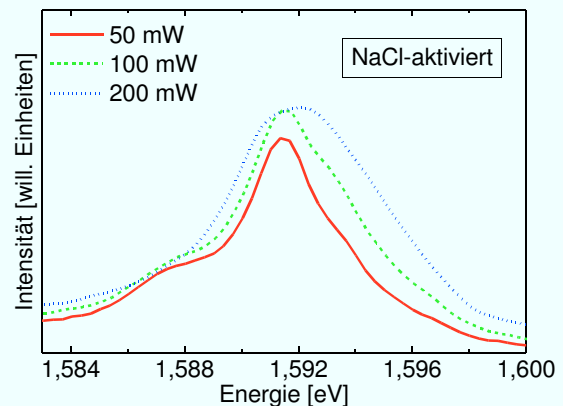


Abbildung 5.19: Leistungsabhängigkeit des exzitonen Lumineszenzbandes der NaCl-aktivierten Probe (gemessen bei 1,6 K).

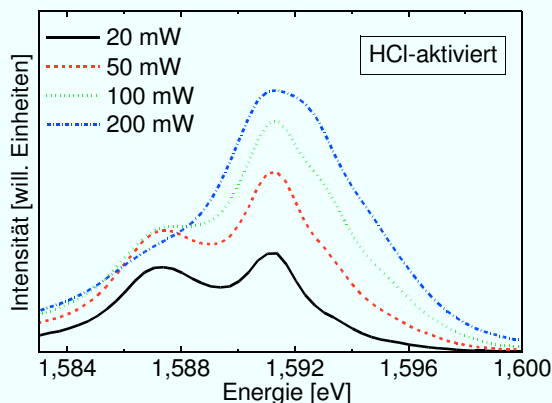


Abbildung 5.20: Leistungsabhängigkeit des exzitonen Lumineszenzbandes der HCl-aktivierten Probe (gemessen bei 1,6 K).

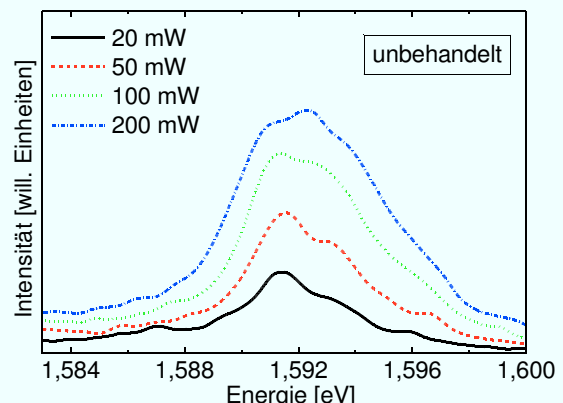


Abbildung 5.21: Leistungsabhängigkeit des exzitonen Lumineszenzbandes der unbehandelten Probe (gemessen bei 1,6 K).

Man sieht, dass sich für steigende Anregungsleistungen die verschiedenen Übergänge unterschiedlich in ihrer Intensität verändern. Der Übergang bei 1,591 eV wird mit zunehmender Anregungsleistung relativ zum Übergang bei 1,587 eV für jede nachbehandelte Probe intensiver. Letzterer zeigt für unterschiedlich nachbehandelte Proben auch ein unterschiedliches Sättigungsverhalten. Für die NaCl- und HCl-aktivierten Proben ist bereits bei einer Anregungsleistung von 50 mW keine Zunahme der Intensität des Übergangs bei 1,587 eV mehr zu erkennen. Die CdCl_2 -aktivierte Probe zeigt dagegen noch ein Ansteigen der Intensität des Übergangs bei einer nominellen Anregungsleistung von 100 mW. Die stärkste relative Zunahme ist jedoch beim Übergang mit einer Energie von 1,593 eV, vor

allem bei der unbehandelten Probe, zu beobachten. Hier ist die relative Intensität des Übergangs bei einer Anregungsleistung von nominell 200 mW sogar am höchsten. Eine stärkere Anregung eines bestimmten Übergangs mit höherer Anregungsleistung entsteht normalerweise dadurch, dass der entsprechende Defekt im Halbleiter im Vergleich zu anderen Defekten eine höhere Dichte im Material hat. Die sehr flachen Donatorniveaus in CdTe thermalisieren bereits bei niedrigen Temperaturen, so dass die Detektion von Übergängen einzelner Donatoren schwer möglich ist. Die Temperatur von 1,6 K ermöglicht es, indirekt über die Detektion der an die Donatoren gebundenen Exzitonen zu zeigen, dass die Dichte von Donatoren in der CdTe-Schicht relativ hoch ist. Genauere Messungen sind aufgrund der hohen Bandbreiten der detektierten Übergänge mit Methoden der PL nicht möglich. Dafür sind Messungen mit Hilfe der Photolumineszenzanregungsspektroskopie hilfreich, die im nächsten Kapitel vorgestellt werden.

5.3.2 Photolumineszenzanregungsspektroskopie am exzitonischen Übergang

Die PL-Spektren der einzelnen Übergänge des exzitonischen Bandes stimmen zwar weitestgehend mit den in der Literatur beschriebenen Daten überein, sind aber dennoch nur relativ schlecht aufgelöst. Die PLE-Spektroskopie eignet sich hier hervorragend, um zum Einen eine verbesserte Auflösung von bestimmten Übergängen zu erreichen und zum Anderen, um die Rekombinationspfade der jeweiligen Übergänge zu detektieren. Dafür wird die Lumineszenz der Probe bei nur einer bestimmten Detektionsenergie E_{det} gemessen. Die Anregungsenergie wird variiert. Für sinnvolle Aussagen legt man als Detektionsenergie einen Wert fest, der dem Maximum eines in der PL detektierten Übergangs entspricht. Ist dies ein Übergang aus dem niedrigsten angeregten Zustand eines Defektes mit mehreren angeregten Zuständen, so erscheint bei Variation der Anregungsenergie in der PLE nun genau dann ein Signal, wenn mit einer Energie angeregt wird, die einem Übergang aus einem höheren angeregten Zustand dieses Defektes entspricht. Umgekehrt erscheinen Täler, wenn ein Zustand angeregt wird, der gerade nicht über den Defekt rekombiniert, dessen Übergangsenergie der Detektionsenergie entspricht. In Abbildung 5.22 wird das am Beispiel einer CdCl₂-aktivierten Probe verdeutlicht, die (wie alle folgenden Messungen auch) bei einer Temperatur von 5 K gemessen wurde. Die Detektionsenergie entspricht der Energie des Übergangs, der in der PL bei 1,587 eV gemessen wurde. Im PLE-Spektrum werden nun

vor allem zwei Peaks detektiert, und zwar bei 1,596 eV und bei 1,605 eV, was der Übergangsenergie rekombinierender freier Exzitonen bzw. der von Band-zu-Band-Übergängen entspricht. Das bedeutet, sowohl gebundene als auch ungebundene Elektron-Loch-Paare rekombinieren bevorzugt über den Übergang bei 1,587 eV, der einem Exziton zugeordnet wird, das an einen A-Zentrum-korrelierten Defekt gebunden ist. Betrachtet man dagegen Abbildung 5.23, so ergeben sich Unterschiede. In der Abbildung sind die PLE-Spektren derselben Probe bei anderen Detektionsenergien, die Maxima im PL-Spektrum entsprechen, und bei Messung durch die Glasseite der Probe dargestellt.

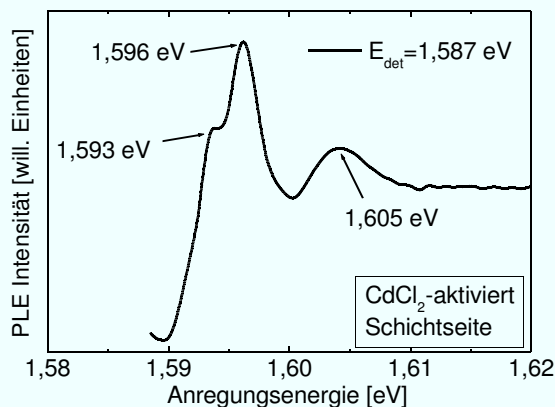


Abbildung 5.22: PLE-Spektrum der auf der Schichtseite angeregten CdCl₂-aktivierten Probe bei einer Detektionsenergie von 1,587 eV.

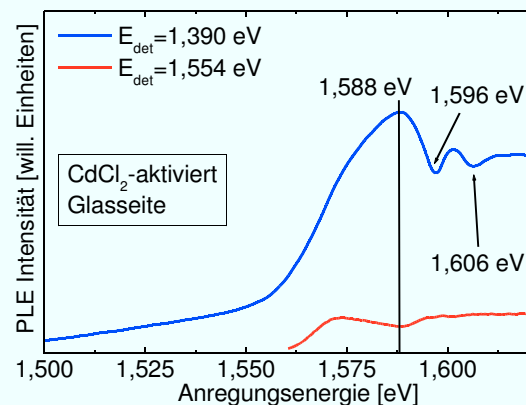


Abbildung 5.23: PLE-Spektrum der von der Glasseite angeregten CdCl₂-aktivierten Probe bei verschiedenen Detektionsenergien.

Die Messung mit einer Energie für die das Glassubstrat, der Frontkontakt und die CdS-Schicht transparent sind, ermöglicht es, PL in der Nähe des p-n-Übergangs bei Bestrahlung von der Glasseite aus zu messen. Wie später gezeigt wird, ergibt sich bei der PLE kein signifikanter Unterschied zwischen einer Messung von der Glasseite und einer Messung von der Schichtseite. Bei einer Detektionsenergie von 1,39 eV, was etwa dem Maximum des A-Übergangs in der PL entspricht, werden bei einer Energie von 1,596 eV und 1,606 eV Täler detektiert. Elektron-Loch-Paare rekombinieren also nicht direkt über den A-Übergang. Dafür ist ein ausgeprägter Peak bei einer Anregungsenergie von 1,588 eV zu erkennen, was die Annahme aus dem letzten Kapitel bestätigt, dass dieser Peak mit dem A-Übergang in Verbindung steht.

Die PLE-Spektren der offen getemperten Probe sind in Abbildung 5.24 für Messungen von der Schichtseite aus und in Abbildung 5.25 für Messung durch das Glassubstrat dargestellt. In den Abbildungen wird deutlich, dass für jede Detektionsenergie bei Anregungsenergien von 1,596 eV und 1,605 eV Täler detektiert werden. Eine Ausnahme bildet das Spektrum bei

einer Anregungsenergie von 1,587 eV, bei der bei den entsprechenden Anregungsenergien (hier nur relativ schwach zu erkennen) Peaks auftreten. Die Spektren bei Detektionsenergien von 1,554 eV und 1,560 eV, die Übergängen zugeordnet werden, die mit demselben Akzeptor assoziiert sind (siehe Abbildung 5.28), unterscheiden sich kaum voneinander.

Darüber hinaus wird deutlich, dass eine Messung von der Glasseite aus im Hinblick auf die Messung von Peaks und Tälern keinen Unterschied in den PLE-Spektren bewirkt. Ein Unterschied in der relativen Intensität bei einer Anregungsenergie von 1,593 eV ist jedoch bei Messungen durch das Glassubstrat offensichtlich. Hier wird gegenüber der Intensität des Anregungskontinuums (für $E > 1,606$ eV) ein deutlich höheres Signal detektiert. Das ließe darauf schließen, dass der Defekt, welcher der Detektion bei dieser Energie zugrunde liegt, in der Nähe des p-n-Übergangs eine höhere Dichte hat als an der Schichtoberfläche.

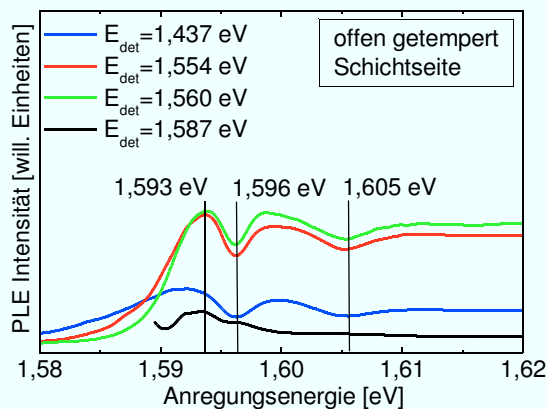


Abbildung 5.24: PLE-Spektrum der von der Glasseite angeregten CdCl_2 -Dampf-aktivierten Probe bei verschiedenen Detektionsenergien.

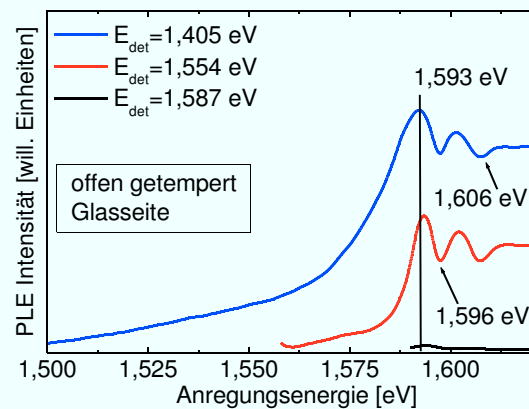


Abbildung 5.25: PLE-Spektrum der auf der Schichtseite angeregten CdCl_2 -Dampf-aktivierten Probe bei verschiedenen Detektionsenergien.

In Abbildung 5.26 sind PLE-Spektren der HCl-aktivierten Probe und in Abbildung 5.27 der NaCl-aktivierten Probe jeweils mit Messungen von der Schichtseite dargestellt.

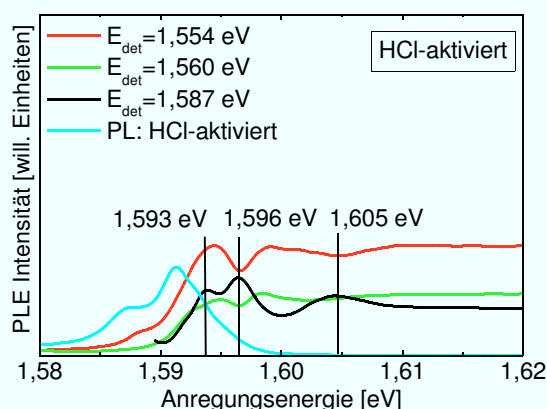


Abbildung 5.26: PLE-Spektrum der HCl-aktivierten Probe bei verschiedenen Detektionsenergien.

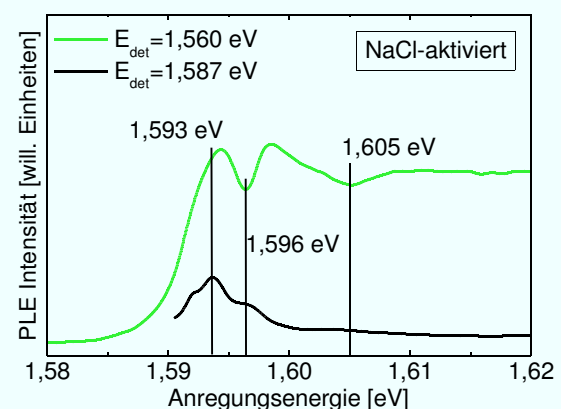


Abbildung 5.27: PLE-Spektrum der NaCl-aktivierten Probe bei verschiedenen Detektionsenergien.

In diesen Abbildungen werden die bisherigen Beobachtungen bestätigt. Insbesondere bei der HCl-Probe wird verdeutlicht, dass es sich bei den hochenergetischen Schultern in den PL-Spektren der exzitonischen Übergänge tatsächlich um Signale handelt, die mit Hilfe der PLE-Spektroskopie deutlich aufgelöst werden können. Auch die Detektion von Peaks bei einer Detektionsenergie von 1,587 eV im Vergleich zu anderen Detektionsenergien wird deutlich. Auffällig ist jedoch in allen PLE-Spektren, dass keine Peaks bei einer Anregungsenergie von 1,591 eV gemessen werden, obwohl dieser Übergang in den PL-Spektren derjenige mit der höchsten relativen Intensität im exzitonischen PL-Band ist. Der Übergang bei 1,591 eV wird mit Exzitonen assoziiert, die an Akzeptoren gebunden sind. Geht man davon aus, dass die Anzahl der generierten gebundenen und ungebundenen Elektron-Loch-Paare durch die Anregung bei PLE wesentlich höher sein sollte als die Anzahl der Defekte im Kristall, an die sich diese Paare binden können, so ist es sehr unwahrscheinlich, dass entsprechende gebundene Exzitonen mit Hilfe der PLE detektiert werden können. Vor diesem Hintergrund könnte die Detektion eines Peaks bei einer Anregungsenergie von 1,593 eV vor allem bei Messungen durch das Glassubstrat auch mit anderen Phänomenen (wie Kristallverspannungen) im Material verbunden sein.

5.4 Zusammenfassung von Kapitel 5

In diesem Kapitel konnten temperatur- und leistungsabhängige Messungen an CdTe-Schichten vorgestellt werden, die mit unterschiedlichen Methoden nachbehandelt worden waren. Als Referenz diente dafür eine unbehandelte Probe. In Tabelle 5.1 auf Seite 40 wurde zusammenfassend gezeigt, dass die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Übergänge im unbehandelten Material hervorragend mit Messungen übereinstimmen, wie sie in [CON06] bei 10 K an polykristallinem Material und in [HAL00] und [SHI98a] jeweils bei 4 K an einkristallinem Material vorgestellt werden. Diese Übereinstimmung, vor allem mit den Messungen an Einkristallen, und das Fehlen von tiefen Defekten, bis auf den Z-Übergang, unterstreicht die hohe Qualität des hier untersuchten polykristallinen CdTe-Materials. Unterschiede zum einkristallinen Material ergeben sich jedoch beim DP-Band und seinen Phononenrepliken, die um etwa 10 meV zu höheren Energien verschoben sind. In Abbildung 5.28 ist ein schematisches Banddiagramm dargestellt, das die beobachteten Übergänge in der unbehandelten Probe noch einmal zusammenfasst.

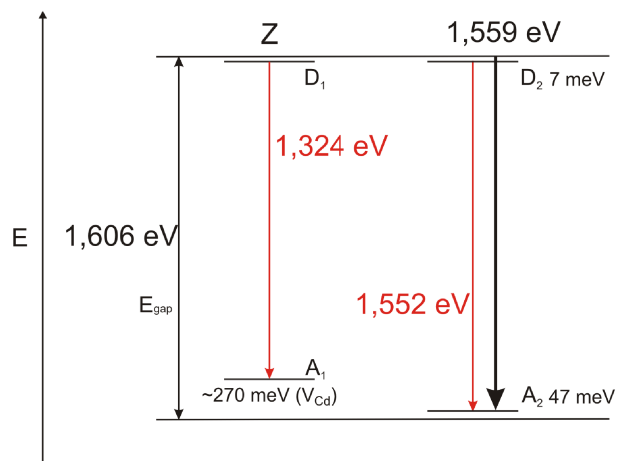


Abbildung 5.28: Schematisches Banddiagramm für die unbehandelte Probe zur Veranschaulichung der beschriebenen Übergänge.

In diesem Diagramm werden mindestens zwei Donatoren D1 und D2 sowie zwei Akzeptorniveaus A1 und A2 angenommen. Potentielle DA-Übergänge sind dabei rot gezeichnet. Nimmt man an, dass die Donatorniveaus üblicherweise nur höchstens 10 meV unter dem Leitungsbandminimum liegen, so muss der Akzeptor A1 des entsprechenden DA-Paares, dessen Lumineszenzenergie bei 1,324 eV detektiert wird, etwa 270 meV über dem Valenzbandmaximum liegen. Dieser Wert stimmt relativ gut mit der energetischen Position der doppelt geladenen Cadmiumleerstelle V_{Cd} überein, die sowohl durch theoretische Betrachtungen nach [WEI00] und [CAR10] als auch durch Messungen mit Methoden der $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation (PAC) und Admittanzspektroskopie ([REI98]) zwischen 210 und 270 meV liegen sollte. Das Fehlen des A-Zentrum-Bands ermöglichte weiterhin die genaue Analyse des Einflusses verschiedener Nachbehandlungen der Probe auf die Photolumineszenz.

Diese Nachbehandlungen haben einen starken Einfluss auf die Form des PL-Spektrums. Der sogenannte Z-Übergang kann im Anschluss an eine beliebige Nachbehandlung nicht mehr detektiert werden. Dagegen führt der Einsatz einer chlorhaltigen Verbindung zur Entstehung eines breiten Defektbandes mit zahlreichen Phononenrepliken und wird mit sogenannten A-Zentren, also einer Verbindung einer Cadmiumleerstelle mit einem Donator wie beispielsweise Chlor, in Verbindung gebracht. Auch der Einfluss von Sauerstoff oder intrinsischen Verunreinigungen wie Kupfer [COR05] kann bei der Bildung des A-Bandes nicht ausgeschlossen werden. Eine Aktivierung mit einer chlorhaltigen Verbindung, insbesondere mit CdCl_2 , ist für funktionierende Solarzellen auf Basis von CdTe nach heutigem Stand der Kenntnis unumgänglich. Das Auftreten von A-Zentrum-korrelierten Übergängen im PL-Spektrum von CdTe-Schichten ist somit ein Indiz für gut funktionierende Solarzellen. Die

entsprechenden Solarzelleneigenschaften werden dabei umso besser, je höher die relative Intensität und Phononenkopplung des Übergangs (und damit die Kristallqualität) werden.

Die bei der Betrachtung der exzitonischen Lumineszenz beobachteten Übergänge bei 1,596 eV, 1,593 eV, 1,591 eV und 1,587 eV stimmen ebenfalls hervorragend mit den Beobachtungen aus der Literatur überein. Der Übergang bei 1,587 eV tritt hier ausschließlich bei Proben auf, die mit einer chlorhaltigen Verbindung nachbehandelt wurden. Da in Folge der Nachbehandlung auch das A-Band auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass sich das Exziton an genau diesen neu generierten Defekt bindet. Die beobachteten Übergänge zeigen weiterhin unterschiedliche Abhängigkeiten ihrer Intensitäten von der Anregungsleistung. Dies ist ein Indiz für eine stark unterschiedliche Dichte von Defekten, an die sich die jeweiligen Exzitonen binden. Mit Hilfe der PLE-Spektroskopie ist es gelungen, Band-zu-Band-Übergänge und freie Exzitonen zu detektieren, wobei die Bandlückenenergie bei 5 K zwischen 1,605 eV und 1,606 eV liegt und die Exzitonenbindungsenergie etwa 10 meV beträgt, was hervorragend mit den in der Literatur beschriebenen Werten übereinstimmt. Auch die Rekombinationspfade der freien Exzitonen konnten bestimmt werden. So binden diese sich vorwiegend an den Defekt, der für den in der PL detektierten Übergang bei einer Energie von 1,43 eV verantwortlich ist, was zu einem Übergang eines defektgebundenen Exzitons mit einer Übergangsenergie von 1,587 eV führt.

6 Untersuchung an ionenimplantierten Proben

Wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben wurde, sind durch eine Erhöhung der p-Dotierung von CdTe von typischerweise 10^{14} cm^{-3} auf etwa 10^{17} cm^{-3} Wirkungsgrade von Solarzellen aus diesem Material von über 20 % realistisch. Vor allem die Leerlaufspannung sollte Werte über 1000 mV erreichen, die vergleichbar mit denen des Referenzmaterials aus GaAs mit einer ähnlichen Bandlücke sind. Die Dotierung kann durch Gruppe-I-Elemente oder Gruppe-V-Elemente auf einem Cadmium- bzw. Tellurplatz erfolgen. Auf die Schwierigkeiten, die damit verbunden sind, wurde bereits eingegangen. In [WEI02] wird darauf hingewiesen, dass Stickstoff und Phosphor aufgrund ihrer energetischen Nähe zum Valenzband die aussichtsreichsten Kandidaten für eine Erhöhung der p-Dotierung von CdTe sind. Dabei ist zu berücksichtigen, dass durch das Größenungleichgewicht von N und Te die Defektformationsenergie eines substitutionellen Stickstoffatoms auf einem Tellurplatz relativ hoch ist. Im Vergleich mit einem anderen relativ flachen Akzeptor wie Arsen hat Phosphor wiederum den Vorteil einer geringen Masse, wodurch gerade bei Implantationen mit einem geringeren Schaden für den implantierten CdTe-Kristall zu rechnen ist.

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss von implantiertem Phosphor auf die elektrischen Eigenschaften von CdTe-Schichten unterschiedlicher Dicke untersucht. Die Schichten wurden nach dem CSS-Verfahren hergestellt, wobei Ausgangsmaterial mit einer Reinheit von 99,999 % (5N-Material) verwendet wurde, um den Einfluss intrinsischer Unreinheiten zu minimieren. Das Dotiermaterial wurde mit Hilfe von Ionenimplantationen in die Schicht eingebracht. Der Einfluss einer Nachbehandlung solcher Schichten insbesondere auf die elektrischen Eigenschaften von Solarzellen, die daraus prozessiert wurden, soll dabei in besonderem Maße berücksichtigt werden. Als Referenzexperimente dienen dabei Implantationen mit Argon sowie entsprechende Implantationen an Einkristallen.

6.1 SRIM-Simulationen der Implantationen mit Phosphor und Argon

Bei Experimenten mit Ionenimplantation kann man grundsätzlich davon ausgehen, dass in Folge der Implantation signifikante Defekte als Strahlenschäden im implantierten Material entstehen. Diese Defekte können durch eine thermische Nachbehandlung der implantierten

Proben zum Teil ausgeheilt werden. Man muss jedoch davon ausgehen, dass eine erhebliche Dichte von Strahlendefekten erhalten bleibt. Diese implantationsinduzierten Defekte können eine Änderung der elektrischen Eigenschaften bewirken, die sich nicht von Änderungen aufgrund des Einbaus von anderen Materialien unterscheiden. CdTe ist aufgrund seiner starken ionischen Bindung relativ resistent gegen die Entstehung ausgedehnter Defekte durch Ionenbeschuss. Der Einfluss von Punktdefekten kann durch die Untersuchung von Schichten ermittelt werden, die mit einem zu Phosphor vergleichbaren Material implantiert werden. Dafür eignet sich das Edelgas Argon, das eine mit Phosphor vergleichbare Masse hat. Zusätzlich muss gewährleistet sein, dass beide Elemente bezüglich ihrer Konzentration im Zielmaterial CdTe die gleichen Profile aufweisen. Bei der Implantation mit Argon, werden aufgrund der etwas höheren Masse von Argon gegenüber Phosphor (40 amu gegenüber 31 amu) bei gleicher Ionenenergie unter anderem eine höhere Zahl an Punktdefekten generiert [DRO07]. Das Verhältnis der Defekte pro Tiefenintervall entspricht dabei etwa dem Masseverhältnis der beiden Elemente. „SRIM“ ist ein Programm, das das Verhalten von hochenergetischen Ionen in Materie berechnet [ZIE09]. Mit Hilfe des Programms können sowohl die Verteilung der Fremdatome als auch der Vakanzen und Deplazierungen in Folge des Ionenbeschusses berechnet werden. Auf dieser Grundlage werden wiederum die Fluenzen für eine Ionenimplantation mit Argon und Phosphor derart gewählt, dass sie zu nahezu gleichen Konzentrationsprofilen führen, die in Abbildung 6.1 dargestellt sind.

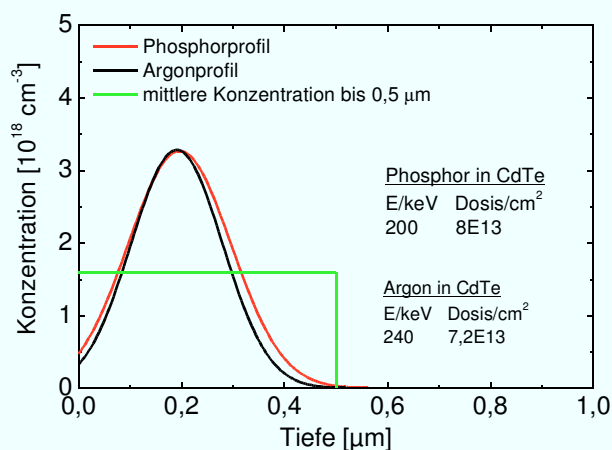


Abbildung 6.1: „SRIM“-Simulation [ZIE09] zur Konzentration von Phosphor und Argon in CdTe nach Anpassung der Implantationsparameter

Aufgrund des höheren Schadens, den Argon im CdTe-Gitter bei der Implantation hinterlässt, wurde daher die Ionenfluenz verringert. Um das schnellere Abbremsen der Argonionen im Material auszugleichen wurde die Energie der Teilchen hingegen erhöht. Der Einfluss von strahlungsinduzierten Defekten auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten wird in Kapitel 6.3 diskutiert.

6.2 Implantationen mit Phosphor

Für die Implantation mit Phosphor wurden drei verschiedene Schichtdicken von CdTe untersucht. Eine 1 μm dicke, teilweise transparente Schicht, eine 4 μm dicke Schicht, wie sie etwa in industriellen Verfahren verwendet wird und eine nominell 7 μm dicke Schicht, bei der gewährleistet sein soll, dass die Raumladungszone die Schichtoberfläche nicht erreicht. Aufgrund der geringen Dotierung von CdTe kann man nach gängigen Modellen von einer relativ breiten Raumladungszone (einige μm) ausgehen. Die eingestellten Implantationsparameter entsprechen einem Implantationsprofil, das in Abbildung 6.1 dargestellt ist. Messungen mit der Methode der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) zeigen, dass die Implantation tatsächlich entsprechend der berechneten Profile realisiert werden konnte. Bei SIMS-Messungen wird eine Probe mit Primärionen beschossen, wobei Sekundärionen in der Probe erzeugt werden, die mit Hilfe eines Massenspektrometers detektiert werden können und Rückschlüsse über die Zusammensetzung der Probe mit einer bestimmten Tiefenauflösung zulassen. Durch Referenzmessungen von Atomen mit einer bekannten Verteilung in der Probe lässt sich die begrenzte Auflösung von etwas 50 nm der SIMS-Messung korrigieren [BRÖ10]. Ein Vergleich zwischen dem berechneten Implantationsprofil und einer SIMS-Messung für eine in dieser Arbeit verwendete Probe wird beispielhaft in Abbildung 6.2 gezeigt.

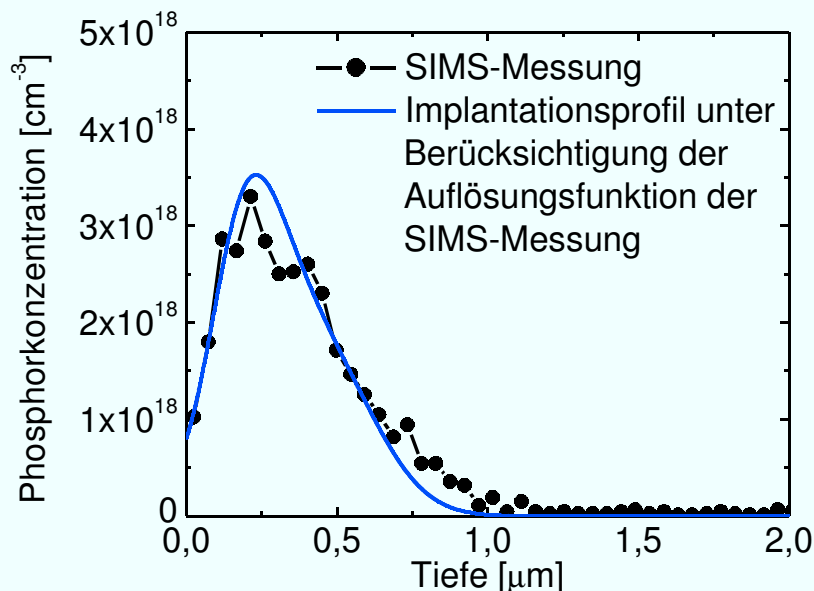


Abbildung 6.2: Vergleich des berechneten Implantationsprofils mit SIMS-Messungen für die Phosphorkonzentration in CdTe-Schichten, nach [BRÖ10].

In einer Tiefe von einigen hundert Nanometern wird eine maximale P-Konzentration von $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ erreicht, was unter Annahme einer geringen Dotiereffizienz ($< 10\%$), also dem Teil der letztlich elektrisch aktiven Phosphoratome, etwa den in Kapitel 2.2.4 diskutierten

Vorgaben für eine Dotierung im Bereich von 10^{17} cm^{-3} entspricht. Für die Nachbehandlung wurden die bereits in Kapitel 5 diskutierten Verfahren einer rein thermischen (unter möglichst guter Abschottung gegenüber Verunreinigungen in der Anlage) und einer chemischen Aktivierung mit CdCl_2 verwendet, die gleichzeitig als Ausheilverfahren dienen. Der Einfluss der Nachbehandlung auf die implantierten Schichten wurde zunächst mit Photolumineszenzmessungen bei 5 K Messtemperatur an den $8 \mu\text{m}$ dicken Proben untersucht. Diese Probendicke wurde für die PL-Messungen gewählt, um einen Einfluss von Defekten, die in der Nähe des p-n-Übergangs angeregt werden zu vermeiden. Die Ergebnisse der Messung werden in Abbildung 6.3 gezeigt. In hervorragender Übereinstimmung mit Abbildung 5.1 auf Seite 39 sind in der mit Phosphor implantierten Probe, die keine weitere Nachbehandlung erfahren hat, alle bereits bekannten Übergänge deutlich zu sehen: Der exzitonische Übergang X bei einer Energie von etwa 1,59 eV, der mit DP bezeichnete Übergang bei 1,55 eV, der in dieser Abbildung bereits deutlich als Doppelübergang zu identifizieren ist, und schließlich der Y-Übergang mit zahlreichen Phononenrepliken bei etwa 1,48 eV sowie der Z-Übergang bei etwa 1,32 eV.

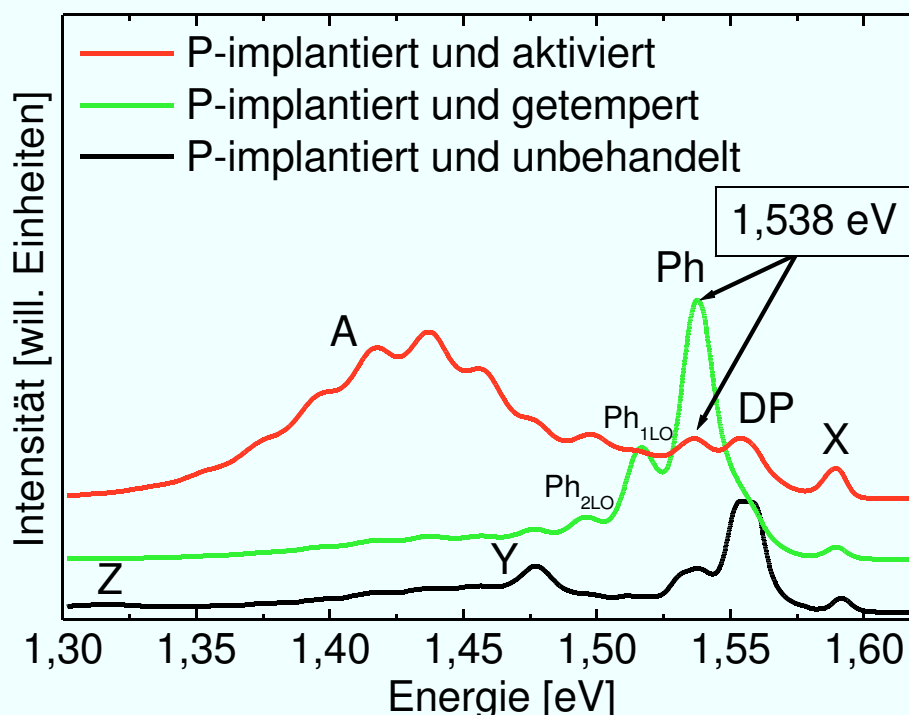


Abbildung 6.3: Vergleich von verschiedenen nachbehandelten phosphorimplantierten CdTe Proben, die Spektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

Im Vergleich mit dem Material, an dem die in Abbildung 5.1 gezeigten Spektren gemessen wurden, hat das in diesem Kapitel verwendete CdTe-Material eine höhere Reinheit. Die Unterschiede, die sich im PL-Spektrum ergeben, sind jedoch auf die relative Intensität des

DP-Bandes beschränkt, was auch eine Folge der Bestrahlung, zum Beispiel durch die Passivierung bestimmter Defekte, sein könnte. Der Einfluss der thermischen Nachbehandlung zeigt eine deutliche Änderung im PL-Spektrum. Der Z-Übergang verschwindet vollständig, aber auch das DP-Band ist nur noch als Schulter an der hochenergetischen Flanke eines neuen Übergangs zu erkennen. Dieser neue Übergang ist in der Abbildung mit Ph bezeichnet und hat eine Übergangsenergie von 1,538 eV sowie zwei deutliche Repliken bei Energien von 1,517 eV bzw. 1,496 eV. Eine Nachbehandlung unter Verwendung von CdCl_2 führt im PL-Spektren der entsprechenden Probe zum Auftauchen des A-Bandes sowie eines unbekannten Übergangs bei etwa 1,50 eV, der auch schon in Kapitel 5.2.1 erwähnt wurde. Die relative Intensität des neuen Übergangs mit einer Übergangsenergie von 1,538 eV ist nach der CdCl_2 -Aktivierung deutlich geringer. Nach dieser Behandlung sind jedoch das DP-Band und der Ph-Übergang im PL-Spektrum jeweils deutlich zu erkennen und können klar voneinander unterschieden werden. Es handelt sich beim Ph-Übergang demnach nicht um eine Verschiebung des DP-Bandes. Die Phononenreplik erster Ordnung des DP-Bandes und der neu detektierte Ph-Peak sind dabei leicht zu verwechseln. Die erste Phononenordnung DP-1LO ist jedoch nach Tabelle 5.2 leicht zu niedrigeren Energien hin verschoben und sollte normalerweise auch mit einer deutlich geringeren Intensität als die nullte Ordnung des DP-Übergangs gemessen werden und nicht, wie in der Abbildung, die gleiche relative Intensität wie dieser aufweisen.

Der Einfluss von Phosphorimplantationen auf CdTe-Einkristalle ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Zum Vergleich ist in dieser Abbildung auch eine vollkommen unbehandelte Probe gezeigt, bei der das A-Band deutlich zu erkennen ist. Das lässt darauf schließen, dass die Einkristalle in diesem Fall eine relativ hohe Dichte von Verunreinigungen haben, die bereits ohne thermische Nachbehandlung während der Herstellungsphase zur Herausbildung von A-Zentren führen. Eine Implantation mit Phosphor führt im Einkristall zu keinen nennenswerten qualitativen Veränderungen im PL-Spektrum. Im Gegensatz zum polykristallinen Material führt eine rein thermische Nachbehandlung nach der Phosphorimplantation jedoch nicht zur Detektion eines deutlichen Übergangs bei 1,538 eV, sondern hier ist dieser nur schwach neben dem DP-Band zu erkennen. Eine Nachbehandlung mit CdCl_2 führt schließlich zur Detektion eines deutlichen Peaks bei 1,538 eV, während der DP-Übergang nahezu verschwindet und nur noch als Schulter an der hochenergetischen Flanke des Ph-Übergangs erkennbar ist.

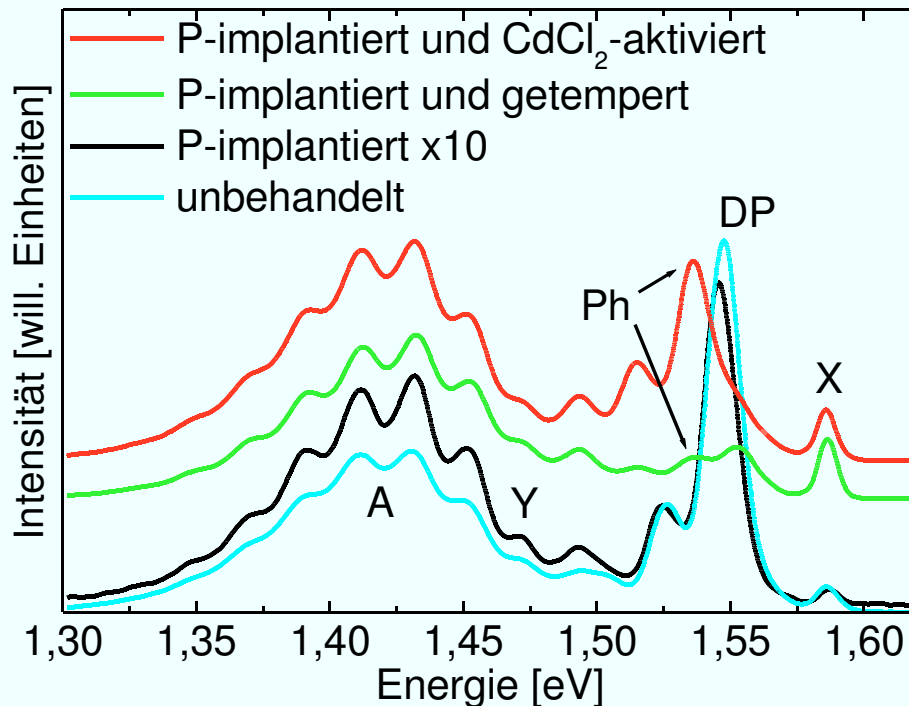


Abbildung 6.4: Vergleich von verschieden nachbehandelten phosphorimplantierten CdTe-Einkristallen, die PL-Spektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

Geht man von einer Bandlücke von 1,606 eV aus, wie sie im vorigen Kapitel mittels PLE-Spektroskopie gemessen wurde, so kann der Übergang, der bei einer Energie von 1,538 eV im PL-Spektrum gemessen wurde, einem Niveau in der Bandlücke zugeordnet werden, das sich 68 meV über der Valenzbandoberkante befindet. Nach [MOL84] entspricht dies dem Akzeptor P_{Te} , der sich etwa 68 meV in der Bandlücke befinden sollte. Der detektierte Übergang kann demnach als elektrisch aktiver Phosphor in der CdTe-Schicht identifiziert werden.

Wie hoch die effektive Dotierkonzentration in der Schicht ist, lässt sich mit Hilfe von Kapazitäts-Spannungs-Messungen (CV-Messungen) feststellen. Diese Messmethode ermöglicht es im Prinzip, durch Anlegen einer Spannung an einen p-n-Übergang und durch Messung der Kapazität in Abhängigkeit von der angelegten Spannung, ein Tiefenprofil der Dotierung zu bestimmen. Eine genaue Beschreibung dieser Messmethode kann zum Beispiel in [BLO92] nachgelesen werden. Wie hoch die Dotierkonzentration in den hier betrachteten phosphorimplantierten und mit $CdCl_2$ -aktivierten Proben mit einer CdTe-Schicht mit 7 μm Schichtdicke im Vergleich zu einer nicht implantierten Schicht ist, wird in Abbildung 6.5 gezeigt. Auf der Abszissenachse ist die gesamte Dicke der Schicht abgebildet. Dabei entspricht eine Tiefe von 7 μm dem Übergang zwischen Absorber und Rückkontakt. Eine

Tiefe von 0 μm entspricht dem Übergang zwischen CdS und CdTe. Auf der Ordinatenachse ist die Dotierung aufgetragen.

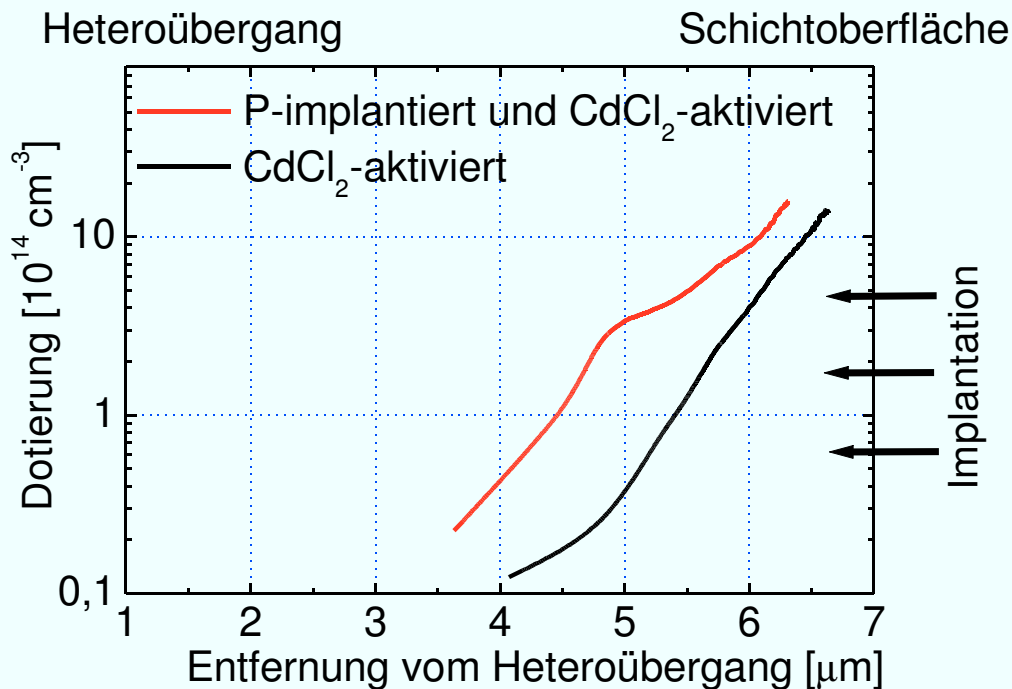


Abbildung 6.5: Vergleich der Dotierprofile der phosphorimplantierten CdTe-Solarzellen (rot) mit Standardzellen (schwarz), nach [BRÖ10].

Die effektive Dotierung wurde entsprechend dieser Messung durch die Implantation mit Phosphor in der betrachteten Tiefe um etwa eine Größenordnung erhöht, wobei das Dotierniveau der nicht dotierten, CdCl₂-aktivierten Referenzschicht mit etwa $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ in einer Tiefe von 5 μm relativ gering ist. Diese Dotierung liegt deutlich unter den im Rahmen der verwendeten Fluenzen zu erwartenden Werte, die CV-Messung erfolgte jedoch auch deutlich tiefer in der Probe als die Implantation. Dass in einer Tiefe von 5 μm (das heißt 2 μm von der Schichtoberfläche aus betrachtet) überhaupt eine erhöhte Dotierung gemessen werden kann, obwohl die Implantation selbst nur eine sehr geringe Eindringtiefe hat, kann mit Diffusionsprozessen in der Schicht als Folge der thermischen Nachbehandlung erklärt werden. Dass derartige Effekte aufgrund von Ionenimplantation auch sehr viel tiefer in der Schicht nachzuweisen sind, als es das berechnete Implantationsprofil vorgibt, ist bekannt und wird beispielsweise in [NOR77] beschrieben.

Der Einfluss der Implantation auf die Eigenschaften der Solarzellen hängt sehr stark von der Dicke der Absorberschicht der jeweiligen Solarzellen ab. Wie sich die Implantationen auf die Schichten mit 7 μm Schichtdicke nach einer thermischen Behandlung unter Verwendung von CdCl₂ auswirken, ist beispielhaft in Abbildung 6.6 dargestellt.

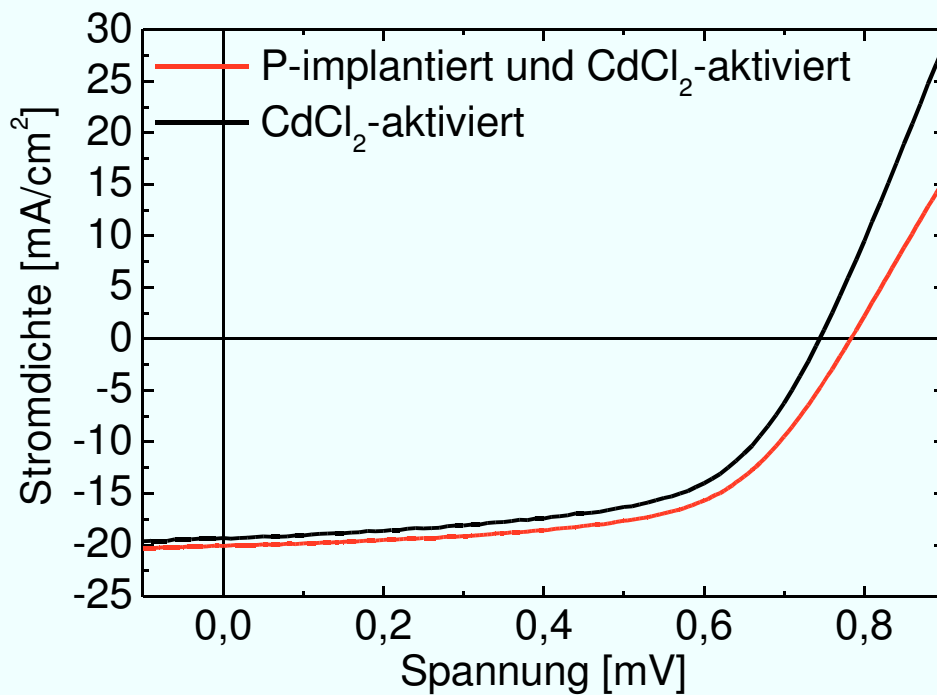


Abbildung 6.6: Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien von phosphorimplantierten CdTe-Solarzellen (rot) mit Standardzellen (schwarz)

Die Abbildung zeigt die Kennlinien zweier Solarzellen, welche sich allein dadurch unterscheiden, dass eine der Solarzellen, an denen die Kennlinien gemessen wurden, vor der CdCl_2 -Aktivierung mit Phosphor implantiert wurde. Die nicht mit Phosphor implantierte Probe zeigt Solarzeleigenschaften, die denen früherer Prozesse ähneln (siehe zum Beispiel in [HÄD09c]). Für die implantierte Probe ergeben sich gerade bei der Leerlaufspannung deutliche Unterschiede. Die Eigenschaften aller prozessierten Solarzellen verschiedener Dicke werden in Tabelle 6.1 vorgestellt.

CdTe - Dicke	CdCl_2 -Aktivierung	P - Implantation	Stromdichte $[\text{mA/cm}^2]$	Spannung $[\text{mV}]$	Füllfaktor $[\%]$	Wirkungsgrad $[\%]$
7 μm	ja	nein	$18,1 \pm 0,7$	738 ± 6	57 ± 2	$7,6 \pm 0,6$
7 μm	ja	ja	$19,0 \pm 0,7$	774 ± 10	58 ± 2	$8,6 \pm 0,6$
4 μm	ja	nein	$19,4 \pm 0,9$	760 ± 7	60 ± 2	$8,9 \pm 0,5$
4 μm	ja	ja	$19,3 \pm 0,6$	761 ± 4	62 ± 1	$9,2 \pm 0,3$
1 μm	ja	nein	$13,0 \pm 1,4$	646 ± 28	52 ± 5	$4,4 \pm 1,0$
1 μm	ja	ja	$13,0 \pm 0,0$	307 ± 103	39 ± 6	$1,6 \pm 0,8$

Tabelle 6.1: Kenndaten der Solarzellen, die aus implantierten Proben prozessiert wurden im Vergleich mit Standardproben bei verschiedenen Absorberschichtdicken

Für jede Zelle wurden 10 bis 13 Kontakte vermessen. In der Tabelle sind die Mittelwerte und Standardabweichungen für die gemessenen Kontakte aufgeführt. Anhand der Tabelle wird die Abhängigkeit der Kennliniendaten implantierter Proben von der Dicke der Absorberschicht deutlich. Schichten mit CdTe-Absorbern, die nur 1 μm dick sind, waren nach der Implantation kaum noch zu vermessen und zeigten größtenteils keine Diodencharakteristik mehr. Für diesen Fall muss man davon ausgehen, dass es zu einer erheblichen Schädigung des Absorbers und des p-n-Übergangs als Folge des Ionenbeschusses kam, oder aber dass der implantierte Phosphor die elektrischen Eigenschaften des p-n-Übergangs entsprechend beeinflusst hat. Die Proben mit einer Absorberdicke von 4 μm zeigen keine Veränderungen nach der Implantation mit Phosphor, und haben jeweils höhere Wirkungsgrade als die nicht implantierten Proben mit 7 μm CdTe-Schichtdicke. Die mit relativ dicken Absorbern hergestellten Proben zeigen dagegen eine deutliche Verbesserung des Wirkungsgrades nach der Implantation, was vor allem auf eine signifikante Erhöhung der Leerlaufspannung zurückzuführen ist. Aus dieser Erhöhung der Leerlaufspannung kann auf eine Erhöhung der Dotierung in der Nähe der Oberfläche der CdTe-Schicht geschlossen werden, was zu einer verbesserten Rückkontaktformation und zu veränderten elektrischen Feldeigenschaften am Rückkontakt mit einer optimierten Ladungsträgersammlung führt.

6.3 Implantationen mit Argon

Um auszuschließen, dass die bisher beobachteten Phänomene allein aufgrund von Strahlenschäden entstehen, wurden PL-Messungen an mit Argon implantierten Proben durchgeführt. So lässt sich feststellen, inwieweit sich die Behandlung der Probe mit einem inerten Material mit einer atomaren Masse, die mit der von Phosphor vergleichbar ist, auf die PL-Spektren auswirkt und ob sich Gemeinsamkeiten zu den mit Phosphor implantierten Proben ergeben. Ein Überblick über die PL-Spektren der mit Argon implantierten Proben, die unterschiedlichen Nachbehandlungen unterzogen wurden, ist in Abbildung 6.7 gegeben. In der Abbildung ist zu erkennen, dass das PL-Spektrum der unbehandelten Probe, die mit Argon implantiert wurde, den Spektren ähnelt, die vorher bereits für andere Proben diskutiert wurden.

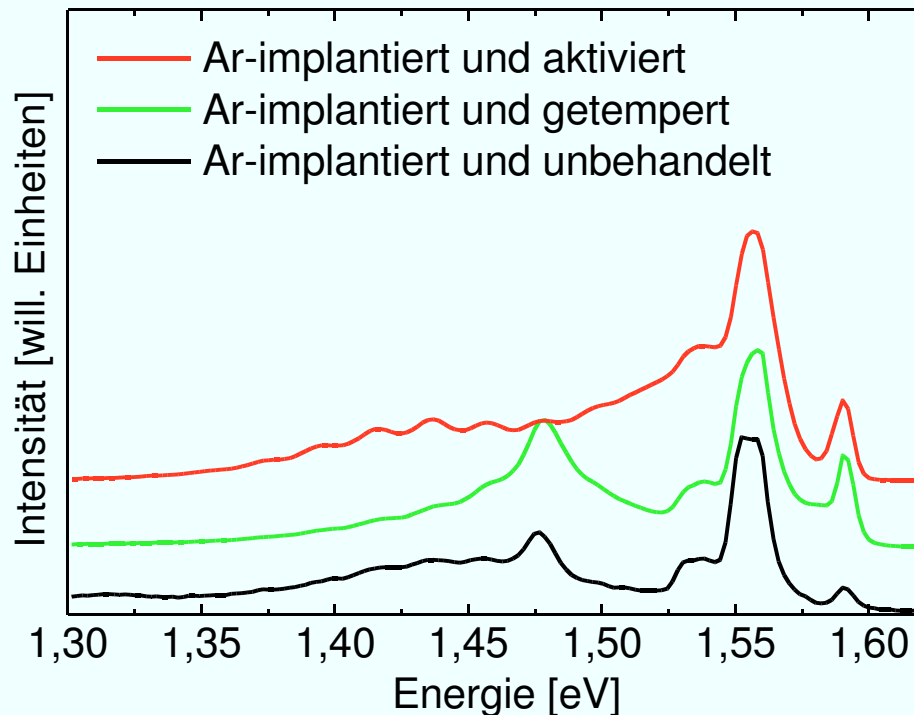


Abbildung 6.7: Vergleich von verschiedenen nachbehandelten, mit Argon implantierten CdTe Proben, die Spektren wurden für eine bessere Übersichtlichkeit gegeneinander verschoben.

Der Z-Übergang ist bei der unbehandelten Probe bei einer Energie von etwa 1,32 eV schwach zu erkennen, genauso wie der exzitonische Übergang bei 1,59 eV, das DP-Band bei etwa 1,55 eV und der Y-Übergang mit deutlichen Repliken bei einer Energie von 1,477 eV. Die Repliken in diesem Spektrum gehören nicht zu A-Zentrum-korrelierten Übergängen, da keine Behandlung mit Chlor erfolgte. Eine ausgeprägte Gitterkopplung des Y-Bandes ist hier wahrscheinlicher. Nach einer thermischen Nachbehandlung wird der Z-Übergang nicht mehr detektiert, und die relative Intensität des Y-Übergangs nimmt bei geringerer Ausprägung der Phononenrepliken zu. Nach der Aktivierung lässt die relative Intensität des Y-Übergangs stark nach und ein A-Zentrum-korreliertes Defektband entsteht aufgrund der Chlorbehandlung, welches, im Vergleich zu anderen bereits diskutierten PL-Spektren aktivierter Proben, relativ schwach ausgeprägt ist. Hier kann ein Einfluss der implantierten Argonionen angenommen werden, welcher der Ausbildung der A-Zentren entgegenwirkt. Übergänge bei Energien, die infolge der Implantation mit Phosphor auftreten, konnten in keiner der mit Argon implantierten Proben nachgewiesen werden. In Abbildung 6.8 ist ein Vergleich der unbehandelten Proben, die mit unterschiedlichen Elementen implantiert wurden, mit einer nicht implantierten Probe gegeben. Für eine bessere Vergleichbarkeit sind die implantierten Proben um den Faktor Vier vergrößert worden.

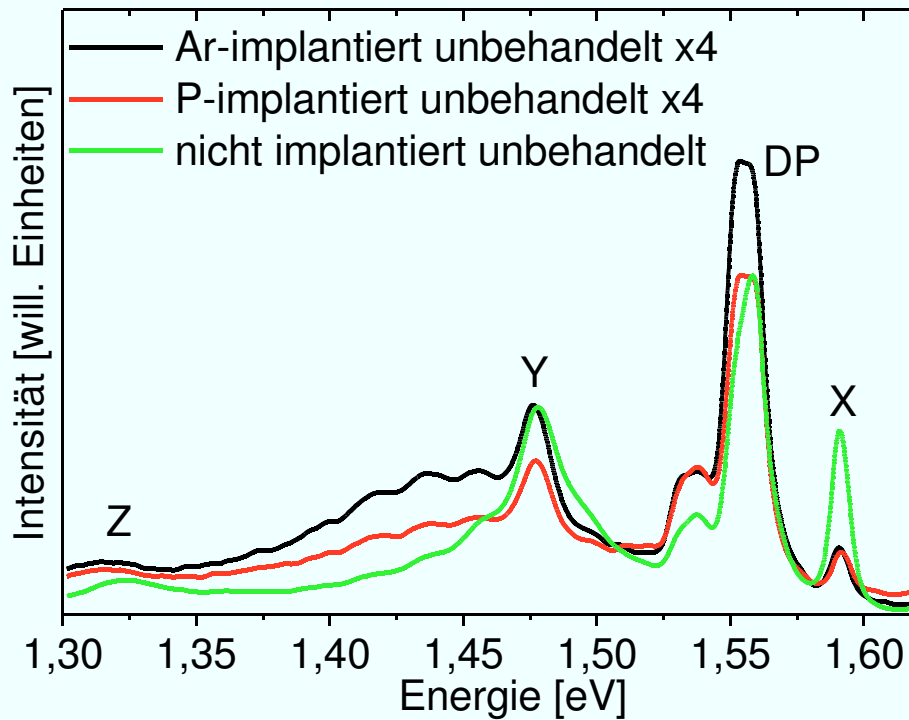


Abbildung 6.8: Vergleich von verschiedenen implantierten Proben ohne Nachbehandlung

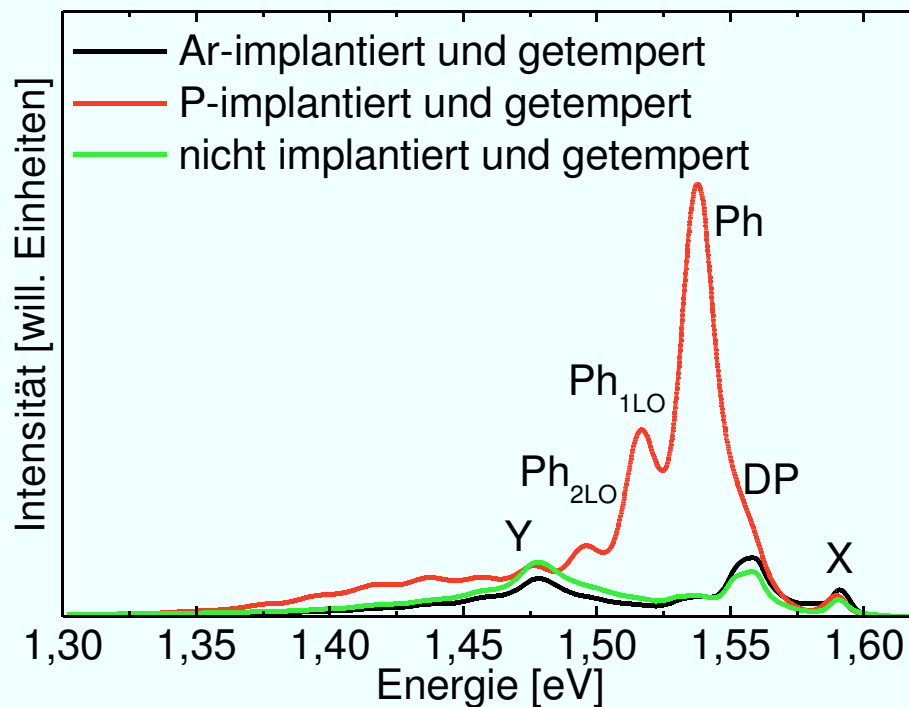


Abbildung 6.9: Vergleich von verschiedenen implantierten Proben nach thermischer Behandlung

Qualitativ unterscheiden sich die PL-Spektren nicht voneinander. Unterschiede ergeben sich lediglich bei den relativen Intensitäten des Exzitonenbandes X und der Repliken des Y-Übergangs. Nach einer thermischen Behandlung der Probe ergeben sich dagegen deutliche Unterschiede in den PL-Spektren, wie in Abbildung 6.9 gezeigt wird. Während sich das PL-Spektrum der mit Argon implantierten Probe kaum vom Spektrum der nicht implantierten Probe unterscheidet, ist im PL-Spektrum der mit Phosphor implantierten Probe der bereits anhand von Abbildung 6.3 diskutierte Übergang bei einer Energie von 1,538 eV mit den entsprechenden Phononenrepliken deutlich zu erkennen. Dieser Übergang kann aufgrund seiner energetischen Lage im PL-Spektrum mit elektrisch aktivem Phosphor in der CdTe-Schicht assoziiert werden. Anhand dieser Vergleichsdaten kann der Einfluss struktureller Schäden aufgrund des Ionenbeschusses auf die Form des PL-Spektrums ausgeschlossen werden.

6.4 Zusammenfassung von Kapitel 6

Um eine Erhöhung der Dotierung von CdTe-Schichten und damit auch eine Erhöhung der Leerlaufspannung von Solarzellen zu erreichen, die aus diesen Schichten hergestellt wurden, wurde an polykristallinem CdTe-Material das Gruppe-V-Element Phosphor implantiert. Mit Hilfe von PL-Messungen konnte gezeigt werden, dass ein Übergang im PL-Spektrum entsteht, der mit einem Phosphor-Niveau 68 meV über der Valenzbandoberkante assoziiert werden kann. Eine verbesserte Dotierung in 1 - 3 μm Tiefe unter der Schichtoberfläche konnte darüber hinaus mit Hilfe von Kapazitäts-Spannungs-Messungen nachgewiesen werden. Die Dotierung im betrachteten Bereich lässt aufgrund der nur oberflächennahen Implantation auf die Diffusion des implantierten Materials in CdTe schließen. Die gemessene Dotierung liegt dabei eine Größenordnung über der Dotierung einer Standardsolarzelle. Die Kennlinien der mit Phosphor implantierten Solarzellen zeigen eine um etwa 5 % erhöhte Leerlaufspannung gegenüber den nicht implantierten Zellen, wobei eine deutliche Abhängigkeit der Wirkung der Implantation von der Dicke der implantierten Schicht beobachtet werden kann. Die Implantation von dünnen Schichten verursacht offensichtlich deutliche Schäden in der kristallinen Struktur der Schichten, die nicht mehr ausgeheilt werden können. Darüber hinaus sollte eine Implantation mit Phosphor dazu führen, dass das Fremdmaterial auf einem Tellurplatz zu einer Erhöhung der Dotierung führt, die eine

Aktivierung der Zellen mit CdCl_2 nicht mehr nötig macht. Der Aktivierungsschritt ist jedoch für funktionierende Zellen und auch für das Ausheilen von Strahlenschäden noch notwendig. Äquivalente Untersuchungen an CdTe-Einkristallen zeigen, dass die Detektion implantatierten Phosphors mit PL unabhängig von der Körnung des implantierten Materials ist. Es werden jedoch quantitative Unterschiede in den PL-Spektren in Abhängigkeit von der angewandten Nachbehandlung deutlich. Vergleichsexperimente mit Argon, das eine ähnliche atomare Masse wie Phosphor hat, zeigen, dass die detektierten Übergänge nicht aufgrund von Strahlenschäden entstanden sind. Vergleiche mit der Literatur lassen den Schluss zu, dass mit Hilfe der Implantation elektrisch aktiver Phosphor in die CdTe-Schichten eingebracht werden konnte.

7 Untersuchungen an Proben aus einem neuen Herstellungsverfahren

In den Kapiteln 4 und 5 wurden CdTe-Schichten mit Hilfe von PL-Messungen untersucht, die konventionell mit einer chlorhaltigen Verbindung nachbehandelt oder durch Ionenimplantation modifiziert wurden. Dabei konnte gezeigt werden, welchen Einfluss diese Maßnahmen auf die jeweiligen PL-Spektren haben. Bei der Dotierung mit Ionenimplantation kommt es jedoch bei dünnen Schichten zu Strahlenschäden in den Proben, wodurch die Herstellung von Solarzellen erschwert wird. Darüber hinaus ist das Angebot von Tellurleerstellen in CdTe von vornherein aufgrund des natürlichen Überschusses von Tellur (siehe Kapitel 2.1.2) sehr gering, was einen Herstellungsprozess von CdTe-Schichten mit einem Überangebot von Cadmium erforderlich macht. Um diese Probleme technisch zu lösen, sollte einerseits das Dotiermaterial aus der fünften Hauptgruppe in situ während des Wachstums der Schicht angeboten werden. Andererseits sollte die Abscheidung der CdTe-Schichten unter Cadmiumüberschuss erfolgen, damit sich das Dotiermaterial entsprechend einbauen kann um p-dotierend zu wirken. Für diesen Zweck ist das Konzept der CSS-Bedampfung nur bedingt geeignet. Aufgrund der kurzen Distanz zwischen Tiegel und dem zu bedampfenden Substrat ist das Einbringen von weiterem Material nur schwer möglich.

Zur Lösung des Problems soll im folgenden Kapitel das Konzept einer neuen Art der Herstellung von CdTe-Solarzellen vorgestellt werden, das auf dem Prinzip der Koverdampfung verschiedener Materialien beruht (siehe Kapitel 4.4). Damit soll es möglich gemacht werden, in einem möglichst einfachen, industrienahen Verfahren die Stöchiometrie von Cadmium und Tellur gezielt zu verändern und dabei ebenso präzise zusätzliches Dotiermaterial der fünften Hauptgruppe bereitzustellen.

Das CSS-Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Materialausbeute ($> 50\%$) und Abscheiderate ($> 1\text{ }\mu\text{m/min}$) des eingesetzten Materials sowie eine hervorragende Homogenität ($> 90\%$ über $10 \times 10\text{ cm}^2$) der Schichten aus. Im Koverdampfungsverfahren beträgt der Abstand zwischen Tiegel und Substrat dagegen typischerweise einige 10 cm. Nach Gleichung 2.3 kann durch eine Erhöhung des Abstands die Homogenität der abgeschiedenen Schicht verbessert werden. Dadurch verringert sich jedoch die Abscheiderate, welche nach den Gleichungen 2.1 und 4.2 durch eine Erhöhung der Temperatur des Tiegels erhöht werden kann. Dabei verringert sich wiederum die

Materialausbeute deutlich. Außerdem verhindert ein geringer Sticking-Koeffizient aufgrund des hohen Abstandes ein Heizen des Substrates auf Temperaturen, die für das CSS-Verfahren typisch sind (450 °C bis 500 °C, siehe Kapitel 4.3).

Dieses Kapitel stellt nun dar, wie eine geschickte Wahl der Tiegelgeometrie einen Kompromiss zwischen den Anforderungen an Homogenität, Rate und Materialausbeute bietet, was experimentell nachgewiesen wird. Weiterhin werden mit der neuen CaTDoC-Anlage, wie sie in Kapitel 4.4 beschrieben wurde, Solarzellen hergestellt, die ähnliche Eigenschaften wie Zellen haben, die mit dem CSS-Verfahren hergestellt wurden. Erste Experimente und Auswertungen an Schichten mit veränderter Stöchiometrie von Cd und Te unter Zugabe von Phosphor zeigen das Potential des neuen Verfahrens im Hinblick auf die Dotierung von CdTe-Solarzellen.

7.1 Eigenschaften der Koverdampfungsanlage

7.1.1 Homogenität

Als Standardgröße für Solarzellen, die am Institut für Festkörperphysik hergestellt werden, hat sich eine Fläche von 10 x 10 cm² etabliert. Eine Schicht dieser Größe wird für gewöhnlich in kleinere Proben zerteilt, die unterschiedlich präpariert und anschließend miteinander verglichen werden. Für eine möglichst gute Vergleichbarkeit ist es erforderlich die auf 10 x 10 cm² abgeschiedenen Schichten homogen aufzudampfen. Auch für industrielle Prozesse ist eine homogene Schichtabscheidung erforderlich. In Kapitel 4.4.1 wurde beschrieben, dass sich eine zylinderförmige Materialquelle wie eine Knudsenzelle verhält, wodurch die Verteilung abgeschiedenen Materials auf einem nicht geneigten Substrat einer \cos^4 -Verteilung entspricht. Eine solche Verteilung liefert bei einem radialen Abstand von 50 mm bereits nur noch einer Schichtdicke von etwa 87 % gegenüber der Schichtdicke im Zentrum des Substrats. Für eine bessere Homogenität wurde eine konische Austrittsöffnung (wie sie auch in Kapitel 4.4.1 vorgestellt wurde) gewählt. Eine analytische Berechnung von Schichtdickenverteilungen wird dadurch sehr schwierig. Der Hersteller der Quelle und des Tiegels gibt mit Hilfe von Simulationen eine Homogenität von 93 % in einem radialen Abstand von 50 mm von der Substratmitte an. Die tatsächliche Verteilung auf einem 10 x 10 cm² - Substrat konnte sehr präzise gemessen werden und wird in Abbildung 7.1 dreidimensional gezeigt. Man erkennt deutlich eine Abnahme der Schichtdicke mit

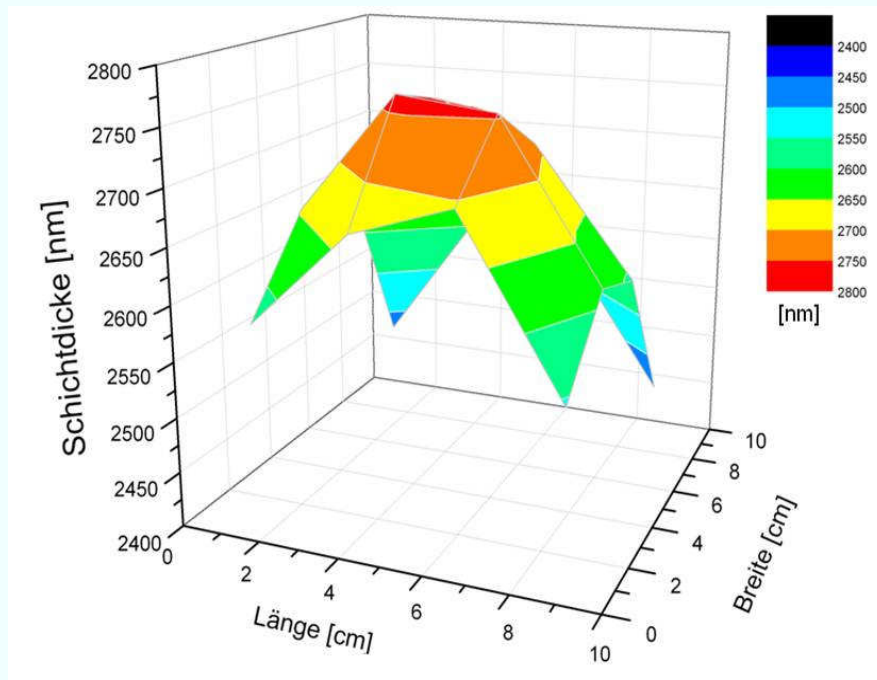


Abbildung 7.1: Beispielhafte dreidimensionale Darstellung der Schichtdickenverteilung einer mit der neuen Anlage hergestellten Standardschicht auf einem 10 x 10 cm² großen Glassubstrat auf CdS [HAR11].

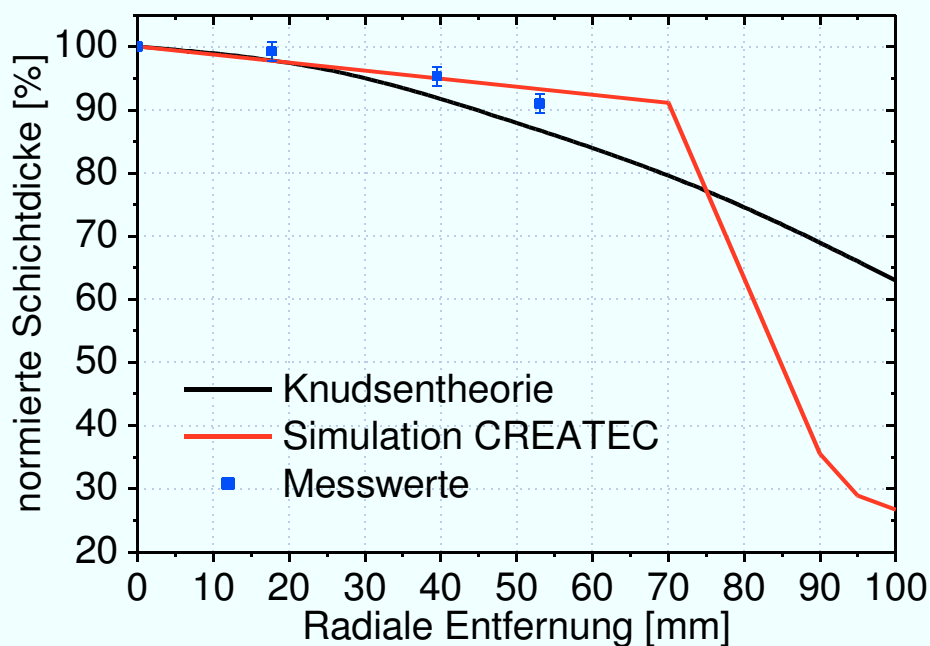


Abbildung 7.2: Vergleich der Schichthomogenität nach der Knudsentheorie mit der Theorie des Quellenherstellers CREATEC und experimentell bestimmten Werten (nach [HAR11]).

zunehmender Entfernung zur Substratmitte, wobei die Schichtdicke des am weitesten entfernten Punktes in einem Abstand von etwa 7 cm vom Zentrum des Substrates immer noch knapp 88 % der maximalen Schichtdicke entspricht. In Abbildung 7.2 ist ein Vergleich zwischen der Knudsentheorie, den Herstellerangaben und den gemessenen Schichtdicken eines in der neuen Anlage bedampften Substrats beispielhaft dargestellt. Der Fehler der

Messung ist dabei durch den Fehler des Schichtdickenmessgerätes gegeben. Für die Messung wurde ein Dektak-Schichtdickenprofilometer mit einer Auflösung von etwa 10 nm verwendet. Die Messwerte zeigen, dass eine gegenüber der \cos^4 -Verteilung verbesserte Homogenität durch den Einsatz des konischen Tiegelaufsatzes erreicht wird, während die Herstellerangaben für radiale Entfernungen von mehr als 40 mm nicht erreicht werden.

7.1.2 Abscheiderate

Neben einer homogenen Schichtdicke ist auch ein relativ schnelles Schichtwachstum nötig, um einen industrienahen Prozess zu realisieren. Nach der in Kapitel 2.2.6 skizzierten Theorie unter Verwendung von Gleichung 4.2 für den Dampfdruck von CdTe kann bei einem konusförmigen Aufsatz der Länge $L = 120$ mm und einem Radius $r = 10$ mm die Rate der Materialabscheidung auf dem Substrat in Abhängigkeit von der Tiegeltemperatur berechnet werden. Ein Vergleich zwischen der theoretisch bestimmten Grenzfällen, wie sie in Kapitel 4.4.1 vorgestellt wurden und der experimentell gemessenen Rate bei ungeheiztem Substrat ist in Abbildung 7.3 gegeben.

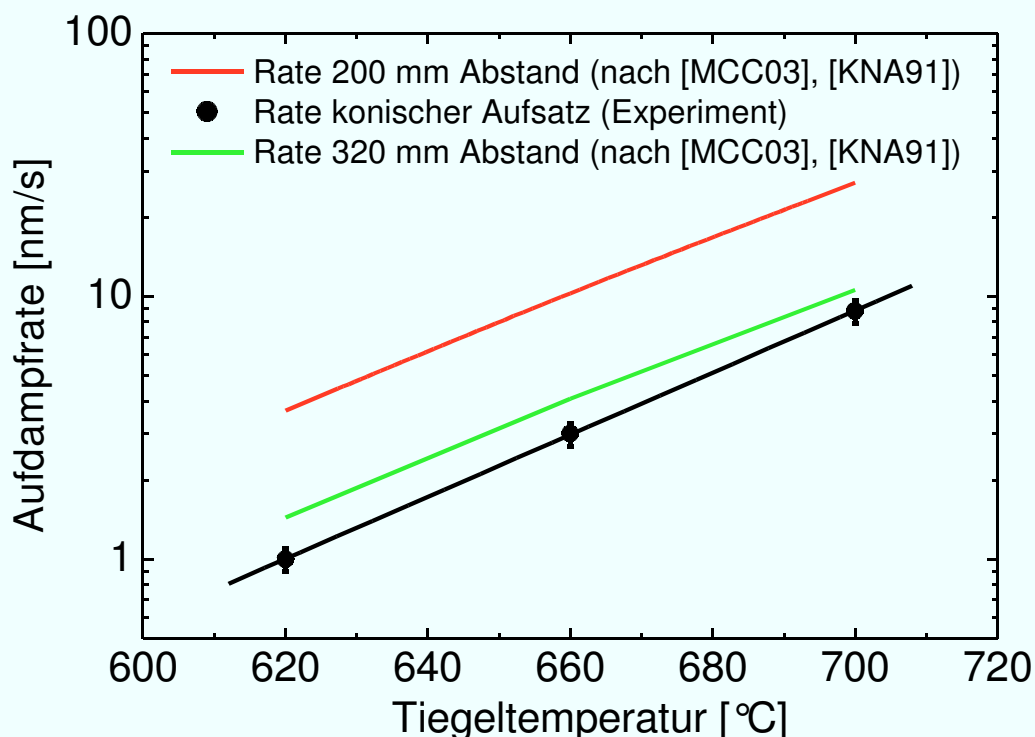


Abbildung 7.3: Vergleich zwischen theoretischer und experimenteller Aufdampfrate in Abhängigkeit von der Quelltemperatur.

Die absolute Aufdampfrate konnte für eine Tiegeltemperatur von 700 °C zu etwa 9 nm/s bestimmt werden, was der Hälfte der im CSS-Verfahren erreichten Raten entspricht.

Gegenüber den in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Grenzfällen für die Größe der Tiegelöffnung und die Abstände des Tiegels vom Substrat wurde experimentell eine niedrigere Rate bestimmt. Der erste Grenzfall geht davon aus, dass die verdampften Teilchen in einem Abstand $R + L = 320 \text{ mm}$ aus einer Öffnung mit Radius $r = 10 \text{ mm}$ ungehindert auf dem Substrat auftreten. Der zweite Grenzfall geht davon aus, dass sich im gesamten experimentell verwendeten konusförmigen Aufsatz ein Sättigungsdampfdruck ausbildet, so dass sich die verdampften Teilchen verhalten, als würden sie aus einem Tiegel mit dem Öffnungsradius $r = 26 \text{ mm}$ aus einem Abstand $R = 200 \text{ mm}$ auf das Substrat dampfen. Im Falle eines kalkulierten Abstandes von 320 mm zwischen Tiegel und Substrat ist die experimentelle Rate etwa um einen Faktor 1,3 geringer. Hier kommen die bisher nicht berücksichtigten Korrekturfaktoren wie der Sticking-Koeffizient oder der Clausingfaktor zum Tragen, welche die effektive Aufdampfrate verringern.

7.1.3 Materialausbeute

Der Anteil des verdampften Materials, der auf das Substrat gelangt, wird durch die Materialausbeute angegeben. Diese wird experimentell durch die Messung einer mittleren Schichtdicke auf dem Substrat und durch Wiegen des Verdampfertiegels vor und nach dem Prozess bestimmt. Die mittlere Materialausbeute konnte für die neue Anlage zu etwa 11,5 % bestimmt werden und ist somit etwa doppelt so hoch wie die Materialausbeute, die bei einer reinen \cos^4 -Verteilung zu erwarten ist.

In Abbildung 7.2 ist die vom Hersteller simulierte Materialverteilung auf dem Substrat bis zu einer Entfernung von etwa 90 mm vom Zentrum des Substrates gegeben. Man kann für den weiteren Verlauf dieser Verteilung den gegebenen Verlauf entweder linear extrapolieren, oder wieder eine \cos^4 -Abhängigkeit für größere Abstände von der Substratmitte annehmen. Geht man davon aus, dass Teilchen auf der Oberfläche des Tiegelaufsatzes kondensieren und wieder verdampft werden, so sollte sich das vom Hersteller vorgegebene Profil immer weiter der Knudsentheorie annähern, je weiter oben im Sekundärtiegel die Kondensation auftritt. Die numerische Integration des Profils aus der Simulation des Herstellers bis zu einer Entfernung von 90 mm und einer Extrapolation dieses Profils für größere radiale Entfernungen führt für eine lineare Extrapolation zu einer Ausbeute von fast 30 % und bei Annahme einer \cos^4 -Verteilung zu einer Materialausbeute von 11,5 %, was hervorragend mit

den experimentellen Werten übereinstimmt. Die entsprechenden Verteilungen und die daraus resultierenden Materialausbeuten sind in Abbildung 7.4 grafisch dargestellt.

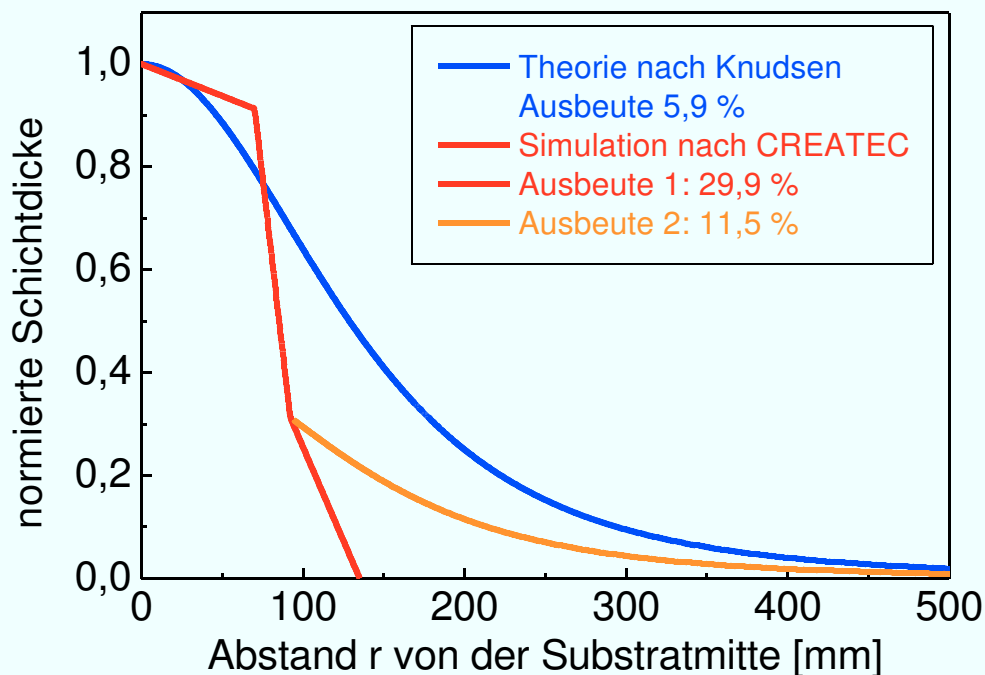


Abbildung 7.4: Gemessene Materialausbeuten verschiedener Schichten bei ungeheiztem Substrat und 700 °C Tiegeltemperatur [HAR11].

7.2 Eigenschaften der mit dem neuen Verfahren hergestellten Schichten

Im Folgenden werden Schichten vorgestellt, die in der neuen Anlage hergestellt wurden, und bezüglich ihrer Defektstruktur mit Hilfe der PL-Spektroskopie analysiert. Um bereits kleine Veränderungen der Struktur aufgrund von Stöchiometrieabweichungen oder Dotierungen, die in der neuen Anlage durchgeführt werden, möglichst gut zu identifizieren, wurde für die Schichtherstellung in dieser Anlage hochreines 7N-Material (99,99999 %) verwendet. Zunächst werden CdTe-Schichten aus diesem Material im Vergleich zu bisher verwendetem Material mit Hilfe von PL-Messungen untersucht. Schließlich werden die in der neuen Anlage abgeschiedenen Schichten durch die Messung ihrer Strom-Spannungs-Kennlinien auch auf ihre Eignung für die Herstellung von Solarzellen überprüft.

7.2.1 Photolumineszenz

In Abbildung 7.5 ist ein Vergleich der PL-Spektren von unbehandelten Proben gezeigt, die unterschiedliche potentielle Reinheiten aufweisen. Das 5N-Material wurde dabei für die Herstellung von CdTe-Schichten nach dem konventionellen CSS-Verfahren verwendet.

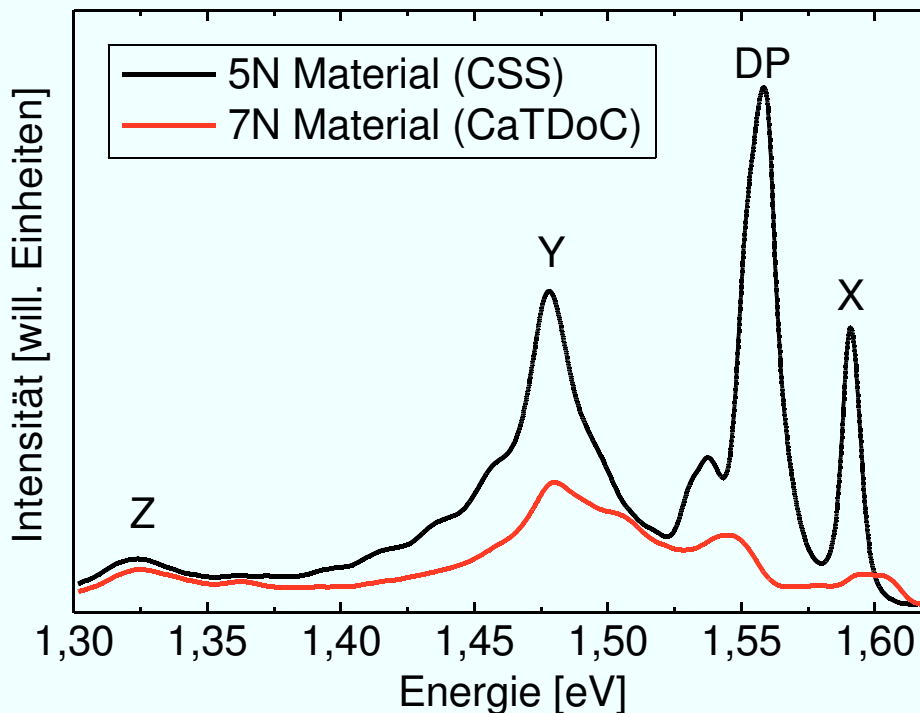


Abbildung 7.5: Vergleich der PL-Spektren von CdTe verschiedener Reinheit.

Auffällig ist vor allem die verschwindende Intensität des DP-Bandes bei Messungen an Material mit höherer Reinheit aus der neuen Anlage, wobei hier stattdessen ein Übergang bei einer Energie von 1,545 eV gemessen wird. Die übrigen Übergänge, wie vor allem der Z-Übergang, aber auch der Y-Übergang, der unbekannte Übergang bei 1,50 eV oder der exzitonische Übergang sind durchaus vergleichbar, wobei das Exzitonenband für das 7N-Material eine relativ geringe Intensität hat und stark verbreitert erscheint. Aufgrund der hohen Reinheit des Materials und der damit verbundenen geringen Defektdichte kann vermutet werden, dass der Anteil defektgebundener Exzitonen im 7N-Material geringer ist als im 5N-Material, was wiederum einen hohen Anteil freier Exzitonen und Band-zu-Band-Übergängen in den PL-Messungen bedeuten kann. Dies macht sich im Auftreten von Übergängen bei Energien von 1,596 eV und 1,606 eV bemerkbar.

In weiteren PL-Messungen an Schichten aus der neuen Anlage wurde untersucht, welchen Einfluss ein gewisser Überschuss von Cadmium oder Tellur in den abgeschiedenen Schichten auf das PL-Spektrum hat. Die entsprechenden Messungen sind in Abbildung 7.6 dargestellt.

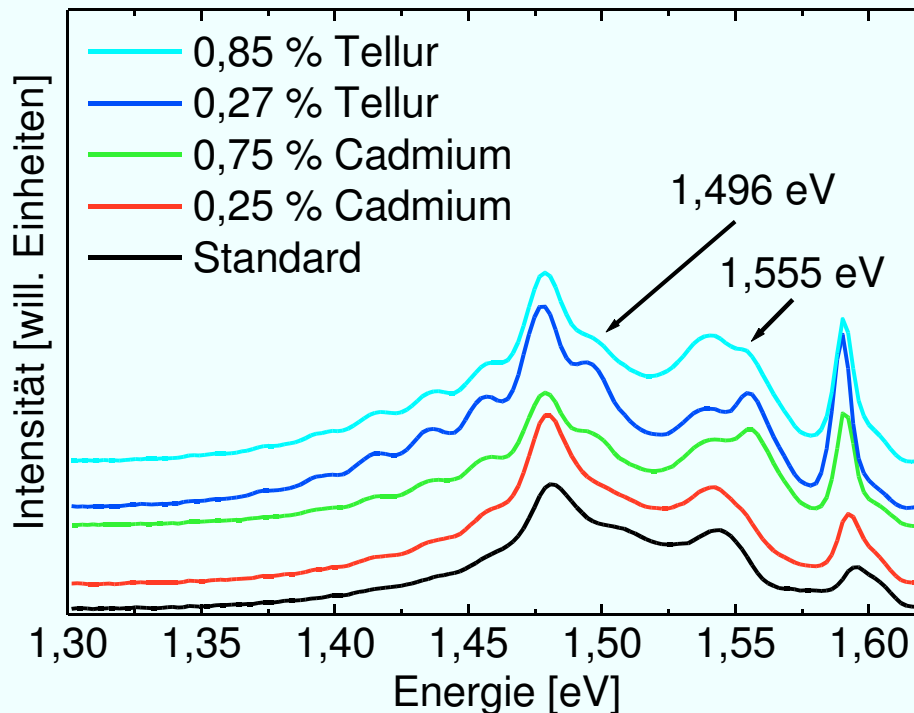


Abbildung 7.6: Vergleich der PL-Spektren von getemperten CdTe-Schichten denen unterschiedliche Mengen an zusätzlichem Cadmium oder Tellur beigemischt wurden und einer Standard-Probe.

Die abgebildeten Prozentwerte sind dabei als Nominalwerte und Überschuss gegenüber dem jeweils anderen Element zu verstehen, wie sie bei einer gegebenen Temperatur der Cadmium- oder Tellurquelle und einem vollständigen Einbau in die CdTe-Schicht gelten würden. Die nominellen Cadmium- und Telluranteile liegen dabei außerhalb des in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Existenzbereichs. In der Abbildung sind jedoch kaum Unterschiede zwischen den verschiedenen Spektren zu erkennen. Bei einer Energie von 1,555 eV ist für einen nominellen Cadmiumüberschuss von 0,75 % sowie für einen Tellurüberschuss von 0,27 % ein Übergang zu erkennen, der zusammen mit einem Übergang bei 1,496 eV auftritt und auch bei einem Tellurüberschuss von 0,85 % relativ deutlich zu erkennen ist, während er ansonsten nur als Schulter eines Übergangs bei 1,54 eV zu sehen ist. Insgesamt ist der Einfluss von zusätzlich in die Schicht gebrachtem Cadmium oder Tellur jedoch sehr gering, was fraglich erscheinen lässt, ob die Elemente unter den gegebenen Umständen tatsächlich eingebaut werden. Das Tempern der Schichten (Abbildung 7.7) führt im Vergleich zu den unbehandelten Proben zu keinen nennenswerten Unterschieden.

Durch eine Aktivierung findet jedoch eine deutliche Veränderung statt, die sich durch die Detektion eines breiten Übergangs bei einer Energie von 1,524 eV äußert. Gleichzeitig wird der exzitonische Übergang bei einer Energie von 1,588 eV sehr scharf. Der Y-Übergang ist als

Schulter auf der niederenergetischen Seite des neuen Übergangs zu erkennen, seine Repliken können nach wie vor deutlich detektiert werden.

Für den Übergang, der erst nach einer Aktivierung detektiert wird, könnte ein Komplex aus einer Cadmiumleerstelle mit Chlor verantwortlich sein, der nach [WEI02] etwa 100 meV über dem Valenzbandmaximum vermutet wird (siehe Kapitel 2.1.3). Der hier detektierte Übergang hätte bei einer Bandlücke von 1,606 eV einen Defekt als Ursache, der als Akzeptor bezüglich des Valenzbandes etwa 82 meV in der Bandlücke liegt.

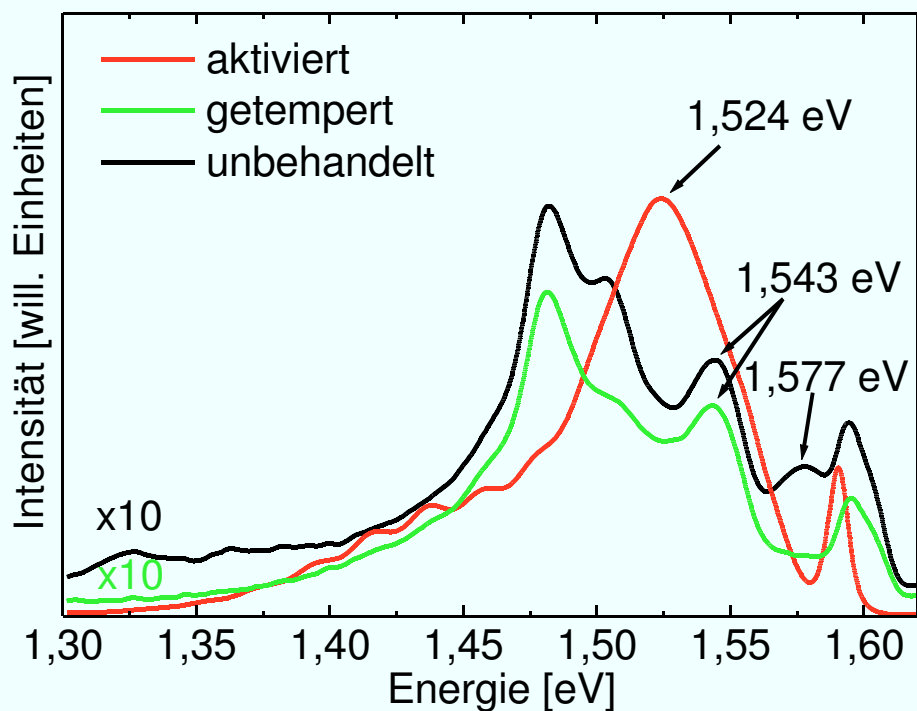


Abbildung 7.7: Vergleich verschiedener Nachbehandlungen mit einer unbehandelten Probe aus der neuen Anlage.

Die Dotierung von CdTe-Schichten mit Phosphor in der neuen Anlage wurde ebenfalls mit der PL untersucht. Auch hier wurden die unbehandelten dotierten Schichten mit solchen Schichten verglichen, die thermisch nachbehandelt und mit Chlor aktiviert wurden. Die entsprechenden Spektren werden in Abbildung 7.8 gezeigt. Hier zeigen sich jedoch keine qualitativen Unterschiede zwischen den verschiedenen Verfahren. Jedes Spektrum zeigt einen breiten Übergang mit einem Maximum bei etwa 1,43 eV sowie einen ähnlich intensiven Übergang bei 1,56 eV, mit deutlich geringerer Bandbreite. Das Dotieren mit Phosphor hat offensichtlich einen sehr dominanten Einfluss auf die Defektstruktur von CdTe-Schichten. Es scheint jedoch keine effektive Dotierung erfolgt zu sein, da ein Übergang wie bei den in Kapitel 6.2 beschriebenen Experimenten zur Implantation mit Phosphor nicht detektiert oder von intensiveren Übergängen in der PL überlagert wird.

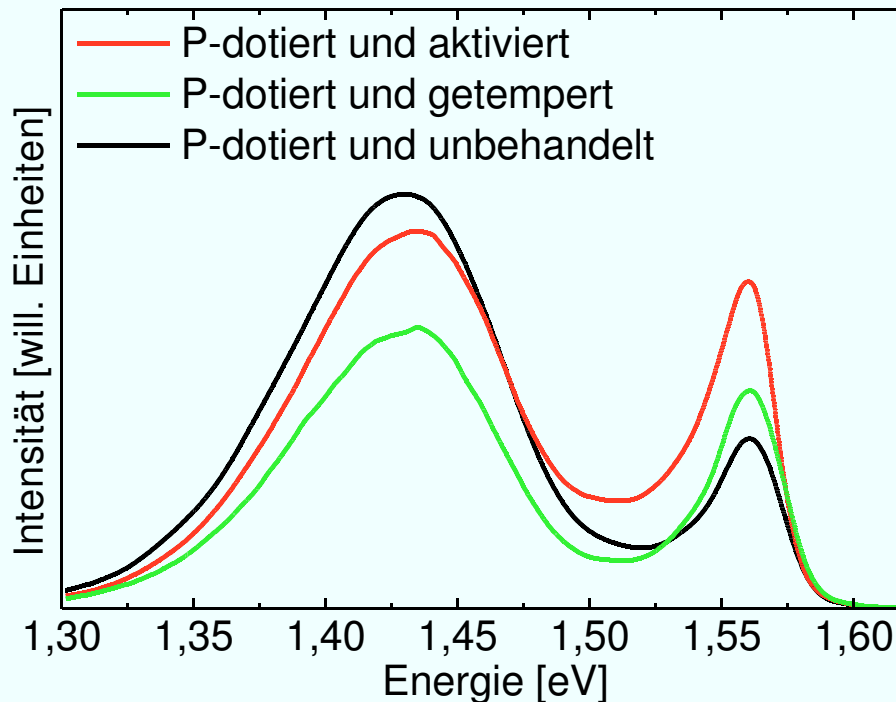


Abbildung 7.8: PL-Spektren von phosphordotierten Proben.

Auch die Kristallqualität scheint massiv beeinflusst worden zu sein, da die detektierten Übergänge keine Phononenrepliken zeigen. Solarzellen, die aus phosphorimplantierten Proben hergestellt wurden, zeigten eine hervorragende Diodencharakteristik bei einem sehr geringen Kurzschlussstrom, aber Wirkungsgraden von weniger als 1 %. Eine Kennlinie ist beispielhaft in Abbildung 7.9 dargestellt. Trotz der geringen Stromdichte erreicht die Solarzelle eine Leerlaufspannung von über 600 mV bei einem Füllfaktor von 0,67. Verschiebt man die Kennlinie entlang der Ordinatenachse um 20 mA/cm^2 , also zu einer Stromdichte, wie sie typischerweise in CdTe gemessen wird, so kann man durch Extrapolation der Kennlinie eine Leerlaufspannung von über 900 mV ablesen, was theoretisch einer Solarzelle mit 13,6 % Wirkungsgrad entspricht. Die Ursache für die geringen Stromdichten in den phosphordotierten Proben, wie sie bisher prozessiert wurden, ist zwar noch nicht klar, jedoch ist das Potenzial des Verfahrens im Hinblick auf die Solarzellenkenndaten erkennbar. Mit der neuen Anlage ist grundsätzlich die Herstellung von Solarzellen möglich, die mit Zellen vergleichbar sind, welche mit dem CSS-Verfahren hergestellt werden. Unter welchen Umständen das realisiert werden kann und welche Kenndaten sich konkret ergeben, wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

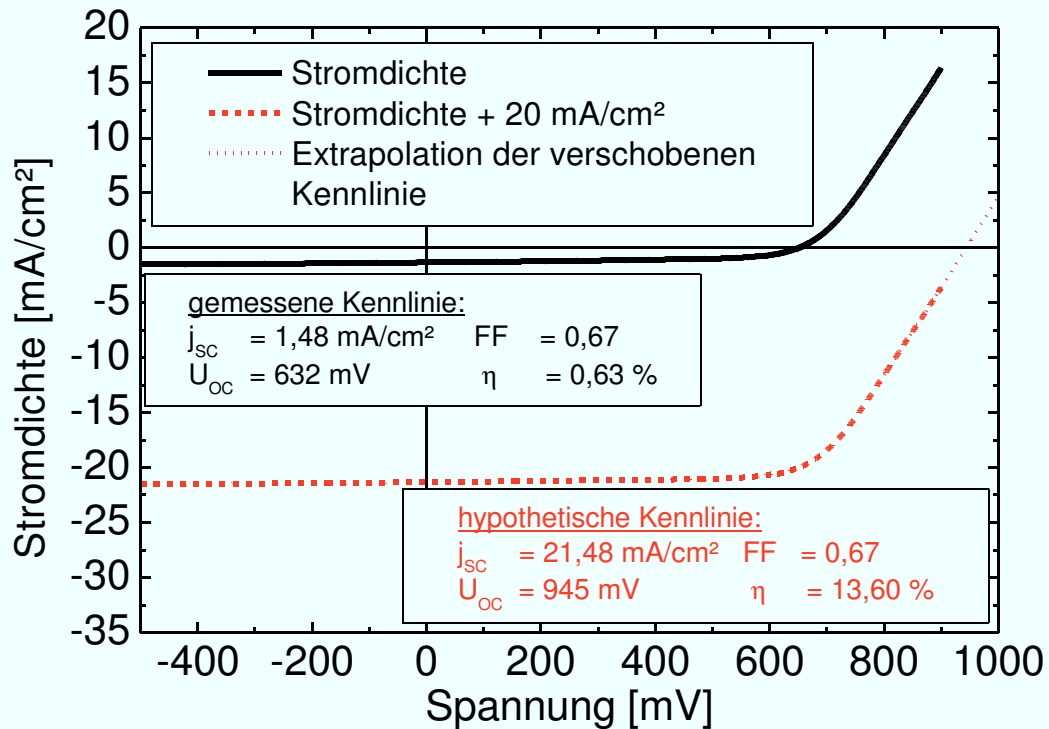


Abbildung 7.9: Kennlinie einer phosphordotierten Probe (schwarz) im Vergleich mit einer um 20 mA/cm² verschobenen Kennlinie (rot) mit den jeweiligen Kenndaten. Die verschobene Kennlinie wurde für hohe Spannungen extrapoliert.

7.2.2 Solarzellen

Beispielhafte Kennlinien von Solarzellen, die in der neuen Anlage prozessiert wurden, werden in Abbildung 7.10 gezeigt. Dabei wurden verschiedene Prozessparameter verwendet, die zu ähnlichen Ergebnissen führen. Im dargestellten Fall wurde die Effusionsrate durch eine Erhöhung der Tiegeltemperatur etwa verdoppelt, was einer halbierten Verdampfungszeit (5 min bei einer Tiegeltemperatur von 740 °C und 10 min bei einer Tiegeltemperatur von 720 °C) zu vergleichbaren Schichtprofilen führt. Die Substrattemperatur wurde auf 300 °C eingestellt. Die erreichten Solarzellenkenndaten sind mit den besten am IFK hergestellten Solarzellen (siehe Tabelle 2.1) vergleichbar. Die etwas geringeren Wirkungsgrade gegenüber den bisher besten Zellen ergeben sich vor allem aufgrund der geringeren Kurzschlussstromdichte j_{sc} . Außerdem sind relativ deutliche Schwankungen bei den Leerlaufspannungen und Füllfaktoren auch bei Verwendung gleicher Herstellungsparameter zu erkennen. Grundsätzlich ist es also möglich, in der neuen Anlage Solarzellen mit Wirkungsgraden herzustellen, wie sie auch im CSS-Verfahren realisiert werden.

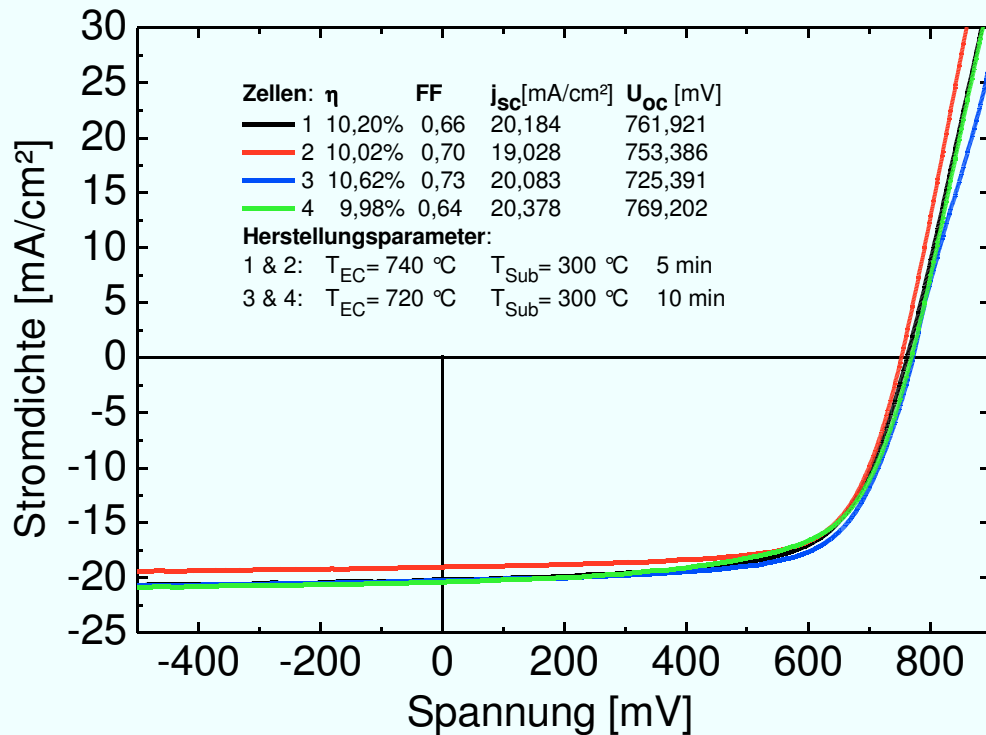


Abbildung 7.10: Beispielhafte Solarzellenkennlinien von Solarzellen, die in der neuen Anlage mit verschiedenen Parametern hergestellt wurden.

Der Effekt einer zusätzlichen Beimengung von Cadmium oder Tellur auf die Solarzellenkenndaten, wird in Tabelle 7.1 gezeigt. Wie bereits aufgrund der PL-Daten aus Abbildung 7.6 zu vermuten war, ist keine eindeutige Änderung der Kenndaten aufgrund einer veränderten Stöchiometrie zu erkennen.

Cd/Te-Anteil	Stromdichte [mA/cm²]	Spannung [mV]	R_s [Ωcm^2]	R_p [Ωcm^2]	Füllfaktor [%]	Wirkungsgrad [%]
Referenz	$17,95 \pm 0,70$	692 ± 10	$4,7 \pm 0,6$	444 ± 60	$61,5 \pm 0,5$	$7,6 \pm 0,4$
0,25 % Cd	$17,10 \pm 1,06$	717 ± 8	$5,5 \pm 0,4$	477 ± 109	$60,3 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,7$
0,75 % Cd	$17,6 \pm 1,1$	713 ± 16	$4,7 \pm 0,5$	492 ± 99	$61,9 \pm 1,8$	$7,8 \pm 0,8$
0,27 % Te	$18,7 \pm 0,7$	689 ± 13	$4,7 \pm 0,9$	692 ± 76	$62,9 \pm 0,6$	$8,1 \pm 0,4$
0,85 % Te	$16,2 \pm 1,1$	709 ± 19	$4,9 \pm 0,7$	516 ± 154	$59,3 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,6$

Tabelle 7.1: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen von Solarzellenkenndaten die aus CdTe-Schichten hergestellt wurden denen unterschiedliche Mengen an zusätzlichem Cadmium oder Tellur beigemischt wurden.

Pro Zelle wurden etwa zehn Kontakte gemessen und ein Mittelwert sowie eine Standardabweichung bestimmt. Die Schwankungen einzelner Solarzellenkenndaten (vor allem in der Leerlaufspannung und in der Kurzschlussstromdichte), wie sie in der Tabelle zu sehen sind, sind dabei weder systematisch, noch signifikant. Hier können deutliche Schwankungen in den Materialeigenschaften von Schichten vermutet werden, die in der

neuen Anlage hergestellt werden. Auch die gewählte Substrattemperatur von 300 °C kann einen Einfluss auf die Effizienz des Einbaus von Cd oder Te in die CdTe-Schicht haben.

7.3 Zusammenfassung von Kapitel 7

Für eine in situ Dotierung von CdTe in einem Nichtgleichgewichtsverfahren wurde eine Anlage konzipiert, aufgebaut und in Betrieb genommen, die in Anlehnung an das PVD-Verfahren mit Hilfe von Verdampferquellen aus der MBE-Technologie die Abscheidung von CdTe und zusätzlichem Dotiermaterial ermöglicht. Für eine möglichst effektive Anwendung auf Flächen von 10 x 10 cm² wurde eine übliche Effusionszelle durch einen konusförmigen Aufsatz ergänzt. Gegenüber der Näherung, die mit Hilfe der Theorie der Knudsenverdampfung angenommen wurde, konnte eine verbesserte Homogenität und Materialausbeute bei einer sehr hohen Abscheiderate erreicht werden. Weiterhin konnten mit der neuen Anlage Schichten hergestellt werden, aus denen Solarzellen prozessiert wurden, deren Kennlinieneigenschaften mit denen solcher Zellen vergleichbar sind, die nach dem konventionellen CSS-Verfahren hergestellt wurden. Zusätzliche Dotierquellen konnten parallel zur CdTe-Quelle verwendet werden, wobei ein deutlicher Effekt durch die Beimischung von Phosphor in den PL-Spektren der Schichten gemessen werden konnte. Eine veränderte CdTe-Stöchiometrie durch den parallelen Betrieb einer Cadmium- oder Tellurquelle konnte mit Hilfe der PL oder durch Messungen der Strom-Spannungscharakteristiken nicht festgestellt werden. Grundsätzlich bietet die Anlage die Möglichkeit, in einem industrienahen Prozess Solarzellen herzustellen, deren Wirkungsgrad mit Zellen vergleichbar ist, die mit dem CSS-Verfahren hergestellt wurden. Darüber hinaus bietet die Anlage die Möglichkeit, die CdTe-Schichten gezielt zu dotieren, um die Solarzelleneigenschaften deutlich zu verändern. Dafür ist eine weitere Optimierung der Anlage erforderlich, vor allem auch im Hinblick auf eine verbesserte Reproduzierbarkeit bei verbesserten Wirkungsgraden von Solarzellen, die mit der Anlage hergestellt werden.

8 Zusammenfassung

8.1 Ergebnisse

Ziel dieser Arbeit war es, zunächst die optoelektronischen Eigenschaften von Cadmiumtellurid mit Hilfe von Photolumineszenzmessungen zu untersuchen. Dafür wurden die PL-Spektren unbehandelter, polykristalliner CdTe-Schichten analysiert. Dabei konnte ein bisher unbekannter Übergang detektiert werden, als dessen Ursache in dieser Arbeit die Cd-Leerstelle vorgeschlagen wird. Diese Hypothese passt zur energetischen Lage dieses Defektes in der Bandlücke, wie sie aus der Theorie und anhand von anderen Experimenten vorgeschlagen wird. Als weiteres Ergebnis zeigten die unbehandelten Proben keine A-Zentren, was für die vergleichsweise hohe Reinheit des Ausgangsmaterials spricht.

Eine systematische Untersuchung verschiedener chlorhaltiger Verbindungen als Aktivierungsmaterial zur Präparation von Solarzellen wurde in dieser Arbeit mit der Methode der Photolumineszenz erstmals durchgeführt und mit den Kenndaten von Solarzellen verglichen, die aus den entsprechenden Proben hergestellt wurden. Es konnte festgestellt werden, dass die Herausbildung der A-Zentren für das Funktionieren von Solarzellen, die mit der konventionellen Aktivierungsmethode prozessiert werden, notwendig ist. Die Phononenkopplung dieser A-Zentrum-Emission im PL-Spektrum skaliert dabei mit dem Wirkungsgrad der Solarzellen. Gleichzeitig wird genau dann ein Übergang im exzitonischen Lumineszenzband detektiert, wenn auch ein A-Band im PL-Spektrum gemessen wird. Die entsprechenden Exzitonen binden sich somit an einen Defekt, der auch mit dem A-Zentrum-Übergang in Verbindung steht. Somit konnte zusätzlich gezeigt werden, wie bestimmte exzitonische Übergänge mit Übergängen zusammenhängen, die bei niedrigeren Energien im PL-Spektrum detektiert werden. Mit Hilfe der Photolumineszenzanregungsspektroskopie konnten darüber hinaus die Bandlücke und die Exzitonenbindungsenergie von CdTe bei 5 K bis auf 1 meV genau bestimmt und eine hervorragende Übereinstimmung mit tabellierten Werten festgestellt werden.

Auch das Ziel, die Dotierung von CdTe-Schichten durch Implantation mit einem Gruppe-V-Element zu erhöhen, konnte erreicht werden. Eine Erhöhung der Dotierung konnte mit Hilfe von Kapazitäts-Spannungs-Messungen an Proben nachgewiesen werden, die mit Phosphor implantiert wurden. Elektrisch aktiver Phosphor wurde außerdem in den PL-Spektren der

implantierten Schichten nachgewiesen, sofern die Schichten einer thermischen Nachbehandlung unterzogen wurden. Die Nachbehandlung bewirkt dabei eine Ausheilung der durch den Ionenbeschuss geschädigten Probe. Das zusätzliche Einbringen von chlorhaltigen Verbindungen bei der Nachbehandlung führt zu einem Einbruch der Intensität des neuen Phosphorübergangs, der aber nach wie vor deutlich sichtbar bleibt. Die energetische Lage des detektierten Phosphors befindet sich etwa 68 meV über dem Valenzbandmaximum, was hervorragend mit den Literaturdaten übereinstimmt. Die Ergebnisse konnten durch eine Analyse von CdTe-Einkristallen ergänzt werden, wobei ein Einfluss von strukturellen Schäden auf die PL-Daten durch eine Vergleichsimplantation mit Argon ausgeschlossen werden kann. Mit Phosphor implantierte Proben zeigen schließlich eine veränderte Solarzellencharakteristik, die sich insbesondere durch eine erhöhte Leerlaufspannung auswirkt. Dieser Effekt kann nur bei relativ dicken CdTe-Schichten mit Schichtdicken von etwa 7 μm gemessen werden. Bei dünneren Absorberschichten hat die Implantation keinen Einfluss auf die Solarzellencharakteristik oder führt durch die induzierten Strahlenschäden, die nicht mehr ausgeheilt werden können, zur Zerstörung des p-n-Übergangs und damit zu Schichten, die keine Solarzellencharakteristik mehr aufweisen. Darüber hinaus konnte ein neuer Prozess zur Herstellung von CdTe-Absorberschichten etabliert werden. Trotz veränderter Abscheideparameter des CdTe-Materials können in diesem neuen Prozess Solarzellen prozessiert werden, die mit Zellen vergleichbar sind, die nach dem CSS-Verfahren hergestellt werden. Zusätzlich ist dabei die Möglichkeit gegeben, das Material gezielt bereits bei der Abscheidung zu modifizieren. Durch eine geeignete Wahl der Tiegelgeometrie konnten die potenziellen Nachteile des Verfahrens im Hinblick auf die Abscheiderate und Materialausbeute des verdampften Materials sowie dessen Verteilung auf dem Substrat minimiert werden. Zusätzlich zu einer CdTe-Quelle sind eine weitere Cadmium- und Tellurquelle in der Lage, die Stöchiometrie der beiden Elemente in der Absorberschicht zu verändern, sofern es gelingt, die Abscheideparameter für alle Quellen zu optimieren. Eine Dotierung mit Phosphor der in der neuen Anlage abgeschiedenen CdTe-Schichten ist ebenfalls möglich, wobei auch hier die genaue Dosierung des Fremdmaterials untersucht werden muss.

8.2 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen mit Hilfe von PL-Messungen und deren Verbindung mit Solarzellenkennlinien ein besseres Verständnis der Defektstruktur in CdTe und den entsprechenden Einfluss auf die Leistungsfähigkeit von Solarzellen zu gewinnen, die auf CdTe basieren. Damit sollte es prinzipiell möglich sein, anhand von PL-Messungen Vorhersagen über die Tauglichkeit einer CdTe-Schicht für Solarzellen zu machen, die aus dem untersuchten Material hergestellt werden. Die Kenntnis und das Verständnis von der PL unbehandelter Proben erlauben darüber hinaus die genaue Analyse der PL modifizierter Proben, sofern die Art und Weise der Modifizierung hinreichend genau kontrolliert werden kann. So kann bei Vergleichen mit entsprechenden Solarzellenkennlinien der Einfluss bestimmter detektierter Defekte aufgrund veränderter Herstellungsparameter auf die Funktionalität von Solarzellen bestimmt werden.

In der neu eingeführten Anlage wird hinreichend sauberes Ausgangsmaterial verwendet und Fremdmaterial kann präzise dosiert werden, so dass eine Analyse der Photolumineszenz dotierter Proben ohne störende Effekte aufgrund von Verunreinigungen relativ einfach zu realisieren ist. Gelingt es nun in der Zukunft, mit dem vorgestellten Anlagen- und Verdampfungskonzept die Stöchiometrie von Cadmium und Tellur derart zu verändern, dass eine ausreichend hohe Zahl an nötigen Leerstellen in der CdTe-Schicht bereitsteht, so können durch geeignete Messmethoden wie der PL die von der Theorie vorhergesagten Energieniveaus von Gruppe-V-Elementen als Akzeptoren überprüft und eine damit verbundene Erhöhung der p-Dotierung in CdTe nachgewiesen werden. Dafür ist weitere Forschungsarbeit nötig, die die Stöchiometriebedingungen von Cd und Te untersucht und auf dieser Basis auch die optimalen Parameter für den Einbau von anderen Gruppe-V-Elementen wie Stickstoff aus einer Plasmaquelle, sowie schwereren Elementen wie Arsen und Antimon findet.

Sollte es gelingen, die experimentellen Bedingungen für einen effizienten Einbau von Dotiermaterial der fünften Hauptgruppe zu finden, kann damit die Eignung von CdTe als Material für die Solarindustrie noch wesentlich verbessert werden.

Literaturverzeichnis

- [AGU03] J. Aguilar-Hernandez, M. Cardenas-Garcia, G. Contreras-Puente, J. Vidal-Larramendi, Materials Science and Engineering B 102 (2003) 203.
- [ALT00] M. Altosaar, P.E. Kukk, E. Mellikov, Thin Solid Films 361 (2000) 443.
- [ASH08] B. Ashenfelter, American Institute of Chemical Engineers 2008 Annual Meeting: CdS/CdTe Thin Film Solar Modules and Atmospheric Pressure Physical Vapor Deposition, Philadelphia, 2008, unb. Seite.
- [BAR75] C.E. Barnes, K. Zanio, Journal of Applied Physics 46 (1975) 3959.
- [BAR98] T. Baron, K. Saminadayar, N. Magnea, J. Fontenille, Journal of Applied Physics 83 (1998) 1354.
- [BÄT01] D.L. Bätzner, A. Romeo, H. Zogg, Thin Solid Films 387 (2001) 151.
- [BER05] L. Bergmann, C. Schäfer, R. Kassing (Hrsg.): Lehrbuch der Experimentalphysik, Festkörper, de Gruyter Berlin 2005.
- [BIE93] S. Biernacki, U. Scherz, B.K. Meyer, Physical Review B 48 (1993) 11726.
- [BIR85] R. Birkmire, B.E. McCandless, W. Shaferman, Solar Cells 23 (1985) 115.
- [BIR97] R.W. Birkmire, E. Eser, Annual Review of Materials Science 27 (1997) 625.
- [BLO92] P. Blood, J.W. Orten: Capacitance-Voltage Profiling. In: N.H. March: The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States, Academic Press, London 1992.
- [BMU10] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung, 2010.
- [BON00] D. Bonnet, Thin Solid Films 547 (2000) 361.
- [BON02] D. Bonnet, Europäischen Patent 1176644A1, 2002.
- [BON96] D. Bonnet, B. Henrichs, K. Jäger, H. Richter, Europäisches Patent 0535522B1, 1996.
- [BRE88] R.F. Brebrick, Journal of Crystal Growth 86 (1988) 39.
- [BRÖ10] Anika Brömel, Diplomarbeit, Elektrische und elektro-optische Untersuchungen an Phosphor-implantierten CdTe-Schichten, Jena 2010.
- [BRU89] G. Brunthaler, W. Jantsch, U. Kaufmann, J. Schneider, Journal of Physics of Condensed Matter 1 (1989) 1925.

- [CAL11] Datenblatt der Firma Calyxo Solar GmbH , Produkte/CdTe CX, 2011.
http://calyxosolar.de/medien_cdte/produkte/cx35-65/download/datenblatt_calyxo_dt.pdf (24.03.2011).
- [CAR10] A. Carvalho, A.K. Tagantsev, S. Öberg, P.R. Briddon, N. Setter, *Physical Review B* 81 (2010) 075215.
- [CAR84] M. Cardenas, J.G. Mendoza-Alvarez, f. Sanchez-Sinencio, O. Zelaya, C. Menezes, *Journal of Applied Physics* 56 (1984) 2977.
- [CHA99] D.J. Chadi, *Physical Review B* 59 (1999) 15181.
- [CLA30] P. Clausing, *Zeitschrift für Physik* 66 (1930) 471.
- [CLA32] P. Clausing, *Annalen der Physik* 404 (1932) 961.
- [COM04] A.D. Compaan, A. Gupta, S. Lee, S. Wang, J. Drayton, *Solar Energy* 77 (2004) 815.
- [CON06] V. Consonni, G. Feuillet, S. Renet, *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 053502.
- [CON07] V. Consonni, G. Feuillet, J. Bleuse, F. Donatini, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 063522.
- [CON09] V. Consonni, G. Feuillet, *Journal of Applied Physics* 105 (2009) 083535.
- [COR05] C.R. Corwine, J.R. Sites, T.A. Gessert, W.K. Metzger, P. Dippo, J. Li, A. Duda, G. Teeter, *Applied Physical Letters* 86 (2005) 221909.
- [CRI03] O.D. Crisalle, S. Kincal: Mass Flux Modeling in Thermal Effusion Sources for Molecular-Beam-Epitaxy Applications. In: T.J. Anderson, O.D. Crisalle, S.S. Li, P.H. Holloway: Future CIS Manufacturing Technology Development, Subcontractor Report, NREL/SR-520-33997, University of Florida 2003.
- [DEA79] P.J. Dean, D.C. Herbert, K. Cho: *Excitons*, Springer 1979.
- [DEA84] P.J. Dean, G.M. Williams, G. Blackmore, *Journal of Physics D* 17 (1984) 2291.
- [DEN59] D. deNobel, *Philips Research Reports* 14 (1959) 361.
- [DRO07] D. Drouin, A. Réal Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin, *Scanning* 29 (2007) 92.
- [DUR04] K. Durose, S.E. Asher, W. Jaegermann, D. Levi, B.E. McCandless, W. Metzger, H. Moutinho, P.D. Paulson, C.L. Perkins, J.R. Sites, G. Teeter, M. Terheggen, *Progress in Photovoltaics* 12 (2004) 177.
- [EAG60] E.M. Eagles, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 16 (1960) 76.
- [EBE07] Jens Eberhardt, Dissertation, Lumineszenz epitaktischer und polykristalliner CuInS₂-Schichten für Dünnschichtsolarzellen, Jena 2007.

- [EPI11] European Photovoltaic Industry Association (EPIA), PV Technologies: Cells and Modules, 2011. <http://www.epia.org/solar-pv/pv-technologies-cells-and-modules.html> (21.04.2011).
- [FAH92] A. Fahrenbruch, R. Bube, D. Kim, A. Lopez-Otero, International Journal of Solar Energy 12 (1992) 197.
- [FIE03] M. Fiederle, V. Babentsov, J. Franc, A. Fauler, J.-P. Konrath, Crystal Research and Crystal Technology 38 (2003) 588.
- [FIR10] Datenblatt der Firma First Solar Inc., Presse/Dokumente/Download, 2010. http://www.firstsolar.com/Downloads/pdf/Datasheet_s2_DE.pdf (23.03.2011).
- [FIR11] First Solar (deutsch), Unternehmen, Über uns, Sauber. Bezahlbar. Nachhaltig., 2011. <http://www.firstsolar.com/de/about.php> (04.03.2011).
- [FRA90] J.M. Francou, K. Saminadayar, J.L. Pautrat, Physical Review B 41 (1990) 12035.
- [GHE05] J. van Gheluwe, J. Versluys, D. Poelman, P. Clauws, Thin Solid Films 481 (2005) 264.
- [GRA94] R. Granger, P. Capper: Narrow Gap Cadmium-based Compounds, INSPEC 1994.
- [GRE92] J.H. Greenberg, V.N. Guskov, V.B. Lazarev, Materials Research Bulletin 27 (1992) 997.
- [HÄD07] M. Hädrich, N. Lorenz, H. Metzner, U. Reislöhner, S. Mack, M. Gossila, W. Witthuhn, Thin Solid Films 515 (2007) 5804.
- [HÄD09a] Mathias Hädrich, Dissertation, Materialwissenschaftliche Untersuchungen an CdTe-CdS-Heterosolarzellen, Jena 2009.
- [HÄD09b] M. Hädrich, C. Kraft, H. Metzner, U. Reislöhner, C. Löffler, W. Witthuhn, Physica Status Solidi (c) 6 (2009) 1257.
- [HÄD09c] M. Hädrich, C. Kraft, C. Löffler, H. Metzner, U. Reislöhner, W. Witthuhn, Thin Solid Films 517 (2009) 2282.
- [HÄD11] M. Hädrich, H. Metzner, U. Reislöhner, C. Kraft, Solar Energy Materials and Solar Cells 95 (2011) 887.
- [HAL00] D.P. Halliday, M.D.G. Potter, J.T. Mullins, A.W. Brinkman, Journal of Crystal Growth 220 (2000) 30.
- [HAL98a] D.P. Halliday, J.M. Eggleston, K. Durose, Thin Solid Films 322 (1998) 314.
- [HAL98b] D.P. Halliday, J.M. Egglestone, K. Durose, Journal of Crystal Growth 186 (1998) 543.

- [HAM01] Joachim Hamann, Dissertation, Identifizierung von Defekten in CdTe und ZnTe mit Methoden der Photolumineszenz-Spektroskopie und durch Dotierung mit radioaktiven Isotopen, Saarbrücken 2001.
- [HAR11] Anja Harpf, Diplomarbeit, Herstellung und Charakterisierung von CdTe-Solarzellen einer neuen Prozesslinie, Jena 2011.
- [HAY60] J.R. Haynes, Physical Review Letters 4 (1960) 361.
- [HER02] M.A. Hernandez-Fenollosa, D.P. Halliday, K. Durose, M.D. Campo, J. Beier, Thin Solid Films 431 (2002) 176.
- [HER11] G. Hering, Photon 04/2011 (2011) 38.
- [HER88] M.A. Herman, H. Sitter: Molecular Beam Epitaxy, Fundamentals and Current Status, Springer-Verlag, Berlin 1988.
- [HOF92] D.M. Hofmann, P. Omling, H.G. Grimmeiss, B.K. Meyer, K.W. Benz, D. Sinerius, Physical Review B 45 (1992) 6247.
- [HOP59] J.J. Hopfield, Journal of Physics and Chemistry of Solids 10 (1959) 110.
- [HOR06] P. Horodysky, R. Grill, P. Hlodek, Physica Status Solidi B 243 (2006) 2882.
- [HUA50] K. Huang, A. Rhys, Proceedings of the Royal Society A 204 (1950) 406.
- [HWA96] H.L. Hwang, K.Y.J. Hsu, H.Y. Ueng, Journal of Crystal Growth 161 (1996) 73.
- [IEC08] International Standard IEC 60904-3, Edition 2, International Electrotechnical Commission, 2008.
- [JAH96] S.G. Jahn, H. Hofsäss, M. Restle, C. Ronning, H. Quintel, K. Bharuth-Ram, U. Wahl, ISOLDE Collaboration, Journal of Crystal Growth 161 (1996) 172.
- [JOE04] Uwe-Wolfgang Joerger, Dissertation, Der photorefraktive Effekt in vanadiumdotierten CdTe und (Cd,Zn)Te-Kristallen, Freiburg 2004.
- [KAS06] S. Kasap, P. Capper: Handbook of Electronic and Photonic Materials, Chapter 16 - Wide-Bandgap II-VI Semiconductors: Growth and Properties, Springer Leipzig 2006.
- [KNA91] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer 1991.
- [KNO63] R.S. Knox: Theory of Excitons, Academic Press 1969.
- [KNU16] M. Knudsen, Annalen der Physik 353 (1916) 1113.
- [KÖN02] Marc Köntges, Dissertation, Beleuchtungsabhängiger Ladungstransport durch tiefe kompensierende Störstellen in CdTe- und Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen, Oldenburg 2002.

- [KOR06] C.V. Korbutyak, S.G. Krylyuk, N.D. Vakhnyak, V.D. Popovych, D.I. Tsyutsyura, Ukrainian Journal of Physics 51 (2006) 692.
- [KRA10] C. Kraft, H. Metzner, M. Hädrich, U. Reislöhner, P. Schley, G. Gobsch, R. Goldhahn, Journal of Applied Physics 108 (2010) 124503.
- [KRÜ78] F. Krüger, Journal of the Electrochemical Society 125 (1978) 2028.
- [LOF56] J.J. Loferski, Journal of Applied Physics 27 (1956) 777.
- [LYU97] I. Lyubormisky, M. Rabinal, D. Cahen, Journal of Applied Physics 81 (1997) 6684.
- [MCC03] B.E. McCandless, J.R. Sites: Cadmium Telluride Solar Cells. In: A. Luque, S. Hegedus (Hrsg.): Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley & Sons, West Sussex 2003.
- [MCC04] B.E. McCandless, K.D. Dobson, Solar Energy 77 (2004) 839.
- [MCC96] B.E. McCandless, H. Hichri, G. Hanket, R. Birkmire, Conference record of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington D.C., 1996, 781.
- [MCC99] B.E. McCandless, I. Youm, R. Birkmire, Progress in Photovoltaics 7 (1999) 21.
- [MEY87] P. Meyers, C. Leng, T. Frey, US Patent 4710589, 1987.
- [MÖL07] Michael Möller, Diplomarbeit, Infrarotspektroskopische Untersuchungen des Verdampfens, der Kondensation und des Temperns von Siliziumoxid , Heidelberg 2007.
- [MOL82] E. Molva, J.P. Chamonal, J.L. Pautrat, Physica Status Solidi (b) 109 (1982) 635.
- [MOL84] E. Molva, J.L. Pautrat, K. Saminadayar, G. Milchberg, N. Magnea, Physical Review B 30 (1984) 3344.
- [MOL98] M. Moldovan, L.S. Hirsch, A.J. Ptak, C.D. Stinespring, T.H. Myers, N.C. Giles, Journal of Electronic Materials 27 (1998) 756.
- [MYE81] T. Myers, S. Edwards, J. Schetzina, Journal of Applied Physics 52 (1981) 4231.
- [NOR77] C.B. Norris, C.E. Barnes, Revue de Physique Appliqué 12 (1977) 219.
- [NOR82] C.B. Norris, K. Zanio, Journal of Applied Physics 53 (1982) 6347.
- [OKA01] T. Okamoto, A. Yamada, M. Konagai, Thin Solid Films 387 (2001) 6.
- [POW99] R. Powell et al., US Patent 5945163, 1999.
- [PRO08] J. Prochazka in: WDS'08 Proceedings of Contributed Papers: Part III-Physics, J. Safrankova, J. Pavlu (Hrsg.), Matfyzpress Prag 2008.
- [QU96] Y. Qu, P. Meyers, B.E. McCandless, Conference record of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington D.C., 1996, 1013.

- [RAK97] A.E. Rakhshani, Journal of Applied Physics 81 (1997) 7988.
- [REI07] U. Reislöhner, M. Hädrich, N. Lorenz, H. Metzner, W. Witthuhn, Thin Solid Films 515 (2007) 6175.
- [REI98] U. Reislöhner, J. Grillenberger, W. Witthuhn, Journal of Crystal Growth 184 (1998) 1160.
- [ROM02] Alessandro Romeo, Dissertation, Growth and Characterization of High Efficiency CdTe/CdS Solar Cells, Zürich 2002.
- [SCH92] T. Schmidt, K. Lischka, W. Zulehner, Physical Review B 45 (1992) 8989.
- [SDB10] Sicherheitsdatenblatt der Firma 5N Plus Inc., Technology und Products/CdTe, 2010. http://www.5nplus.com/pdf/fiches_signaletiques/en/5ne_cdtepowder_v5.pdf (01.03.2011).
- [SET88] S. Seto, A. Tanaka, Y. Masa, S. Dairaku, M. Kawashima, Applied Physical Letters 53 (1988) 1524.
- [SHI98a] H.Y. Shin, C.Y. Sun, Materials Science and Engineering B 52 (1998) 78.
- [SHI98b] H.Y. Shin, C.Y. Sun, Journal of Crystal Growth 186 (1998) 354.
- [SIT07] J.R. Sites, J. Pan, Thin Solid Films 515 (2007) 6099.
- [SON02] S.H. Song, J. Wang, Y. Ishikawa, S. Seto, M. Isshiki, Journal of Crystal Growth 237 (2002) 1726.
- [SPI11] Spiegel Online, Politik, Energiestreit, Merkel fürchtet die Ausstiegsnörgler, 2011. <http://www.spiegel.de/politik/deutschland/0,1518,757567,00.html> (21.04.2011).
- [STA95] W. Stadler, D.M. Hofmann, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Meyer, W. Weigel, G. Müller-Voigt, M. Salk, E. Rupp, K.W. Benz, Physical Review B 51 (1995) 10619.
- [SZE81] S.M. Sze: Physics of Semiconductor Devices, Wiley New York 1981.
- [TAG74] T. Taguchi, J. Shirafuji, Y. Inuishi, Japanese Journal of Applied Physics, Part1 13 (1974) 1169.
- [TAK97] T. Takamoto, T. Agui, H. Kurita, M. Ohmori, Solar Energy Materials and Solar Cells 49 (1997) 219.
- [THO65] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, W.M. Augustyniak, Physical Review 140 (1965).
- [UDS05] Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für technische Physik, Forschung/II-VI Halbleiter, 2005. <http://www.nssp.uni-saarland.de/forschung/halbleiterdeutsch.htm> (28.02.2011).

- [VAT07] S. Vatavu, H. Zhao, V. Padma, R. Rudaraju, D.L. Morel, P. Gasin, I. Caraman, C.S. Ferekides, Thin Solid Films 515 (2007) 6107.
- [WAG09] Johannes Wagner, Diplomarbeit, Influence of the n-hetero contact layer on the electro-optical properties of CIGS thin-film solar cells, 2009.
- [WEI00] S.H. Wei, S.B. Zhang, A. Zunger, Journal of Applied Physics 87 (2000) 1304.
- [WEI02] S.H. Wei, S.B. Zhang, Physical Review B 66 (2002) 155211.
- [WEN98] R. Wendt, A. Fischer, D. Grecu, A. Compaan, Journal of Applied Physics 84 (1998) 2920.
- [WU01] X. Wu, J.C. Dhere, C. DeHart, D.S. Albin, A. Duda, T.A. Gessert, S.Asher, D.H. Levi, P. Sheldon, Proceedings of the 17th European Photovoltaic Energy Conference, München, 2001, 995.
- [WU04] W. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. DeHart, D.S. Albin, Solar Energy 77 (2004) 803.
- [WÜR00] P. Würfel: Physik der Solarzellen, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg/Berlin 2000.
- [ZHA09] H. Zhao, A. Farah, D. Morel, C.S. Ferekides, Thin Solid Films 517 (2009) 2365.
- [ZIE09] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark: The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press New York 2009.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Gitterstruktur von CdTe [UDS05].....	6
Abbildung 2.2: T-xTe Phasendiagramm von CdTe (nach [KAS06], [BRE88]).....	7
Abbildung 2.3: Phasendiagramm um den Stöchiometriebereich nach [GRE92] und [DEN59].....	8
Abbildung 2.4: Berechnete Übergangsenergien von akzeptor- und donatorartigen Defektzuständen.....	9
Abbildung 2.5: Schichtstruktur einer typischen CdTe-Solarzelle in einer REM-Bruchkantenaufnahme.....	10
Abbildung 2.6: qualitative Banddiagramme für (a) eine typische Ladungsträgerdichte von.....	14
Abbildung 2.7: Geometrie beim Austritt von Teilchen aus einer Knudsenzelle.....	16
Abbildung 2.8: Ein typischen PL-Spektrum von CdTe bei einer Temperatur von 10 K [DUR04].....	18
Abbildung 2.9: Typische Form des A-Zentrum-Übergangs in CdTe (aus [KOR06]).	19
Abbildung 3.1: Mögliche Übergänge, die bei der PL-Spektroskopie beobachtet werden können.....	23
Abbildung 3.2: Dispersionsrelation von Photonen (durchgehende Linie) und optischen (LO/TO)	27
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung einer j-U-Kennlinie einer Solarzelle mit	28
Abbildung 3.4: Ersatzschaltbild zum Ein-Dioden-Modell der Solarzelle.....	29
Abbildung 4.1: Messschema der Photolumineszenzspektroskopie.....	31
Abbildung 4.2: Äußerer und innerer Aufbau einer CSS Anlage am IFK Jena.....	33
Abbildung 4.3: Anordnung der Verdampferquellen in der CaTDoC-Anlage.....	35
Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Tiegelgeometrie der Hauptquelle in der CaTDoC-Anlage.....	36
Abbildung 5.1: Photolumineszenzspektrum der unbehandelten Probe bei 5 K Messtemperatur.....	39
Abbildung 5.2: Temperaturabhängigkeiten der PL-Übergänge zwischen 1,55 und 1,56 eV.....	41
Abbildung 5.3: Leistungsabhängigkeiten der PL-Übergänge zwischen 1,55 und 1,56 eV und.....	41
Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit des PL-Übergangs bei 1,77 eV.....	43
Abbildung 5.5: Leistungsabhängigkeit des PL-Übergangs bei 1,77 eV.....	43
Abbildung 5.6: Temperaturabhängigkeit des Übergangs bei 1,32 eV.....	45
Abbildung 5.7: Leistungsabhängigkeit des Übergangs bei 1,32 eV bei 5 K.....	45
Abbildung 5.8: Photolumineszenzspektrum der thermisch nachbehandelten Probe.....	47
Abbildung 5.9: Photolumineszenzspektrum der im geschlossenen Gefäß.....	48
Abbildung 5.10: Vergleich zwischen normierten gemessenen und berechneten PL-Intensitäten.....	50
Abbildung 5.11: Photolumineszenzspektrum der CdCl ₂ -aktivierten Probe bei 5 K Messtemperatur.....	51

Abbildung 5.12: Vergleich zwischen normierten gemessenen und berechneten PL-Intensitäten.....	51
Abbildung 5.13: Photolumineszenzspektrum der HCl-aktivierten Probe bei 5 K Messtemperatur.....	52
Abbildung 5.14: Vergleich zwischen normierten gemessenen und berechneten PL-Intensitäten	52
Abbildung 5.15: Photolumineszenzspektrum der NaCl-aktivierten Probe bei 5 K Messtemperatur.....	53
Abbildung 5.16: Vergleich zwischen normierten gemessenen und berechneten PL-Intensitäten	53
Abbildung 5.17: Die exzitonische Lumineszenz verschieden aktivierter Proben.	59
Abbildung 5.18: Leistungsabhängigkeit des exzitonischen Lumineszenzbandes	60
Abbildung 5.19: Leistungsabhängigkeit des exzitonischen Lumineszenzbandes.....	60
Abbildung 5.20: Leistungsabhängigkeit des exzitonischen Lumineszenzbandes.....	60
Abbildung 5.21: Leistungsabhängigkeit des exzitonischen Lumineszenzbandes.....	60
Abbildung 5.22: PLE-Spektrum der auf der Schichtseite angeregten CdCl ₂ -aktivierten Probe	62
Abbildung 5.23: PLE-Spektrum der von der Glasseite angeregten CdCl ₂ -aktivierten Probe	62
Abbildung 5.24: PLE-Spektrum der von der Glasseite angeregten CdCl ₂ -Dampf-aktivierten Probe.....	63
Abbildung 5.25: PLE-Spektrum der auf der Schichtseite angeregten CdCl ₂ --Dampf-aktivierten Probe.....	63
Abbildung 5.26: PLE-Spektrum der HCl-aktivierten Probe bei bei verschiedenen Detektionsenergien.....	63
Abbildung 5.27: PLE-Spektrum der NaCl-aktivierten Probe bei bei verschiedenen Detektionsenergien.....	63
Abbildung 5.28: Schematisches Banddiagramm für die unbehandelte Probe.....	65
Abbildung 6.1: „SRIM“-Simulation [ZIE09] zur Konzentration von Phosphor und Argon.....	68
Abbildung 6.2: Vergleich des berechneten Implantationsprofils mit SIMS-Messungen, nach [BRÖ10].....	69
Abbildung 6.3: Vergleich von verschieden nachbehandelten phosphorimplantierten CdTe Proben.....	70
Abbildung 6.4: Vergleich von verschieden nachbehandelten phosphorimplantierten CdTe-Einkristallen.....	72
Abbildung 6.5: Vergleich der Dotierprofile der phosphorimplantierten CdTe-Solarzellen (rot).....	73
Abbildung 6.6: Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien.....	74
Abbildung 6.7: Vergleich von verschieden nachbehandelten, mit Argon implantierten CdTe Proben.....	76
Abbildung 6.8: Vergleich von verschieden implantierten Proben ohne Nachbehandlung.....	77
Abbildung 6.9: Vergleich von verschieden implantierten Proben nach thermischer Behandlung.....	77
Abbildung 7.1: Beispielhafte dreidimensionale Darstellung der Schichtdickenverteilung	82
Abbildung 7.2: Vergleich der Schichthomogenität nach der Knudsentheorie	82
Abbildung 7.3: Vergleich zwischen theoretischer und experimenteller Aufdampftrate.....	83
Abbildung 7.4: Gemessene Materialausbeuten verschiedener Schichten.....	85
Abbildung 7.5: Vergleich der PL-Spektren von CdTe verschiedener Reinheit.....	86

Abbildung 7.6: Vergleich der PL-Spektren von getemperten CdTe-Schichten.....	87
Abbildung 7.7: Vergleich verschiedener Nachbehandlungen mit einer unbehandelten Probe.....	88
Abbildung 7.8: PL-Spektren von phosphordotierten Proben.....	89
Abbildung 7.9: Kennlinie einer phosphordotierten Probe (schwarz)	90
Abbildung 7.10: Beispielhafte Solarzellenkennlinien von Solarzellen.....	91

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Vergleich der Kennlinienparameter der CdTe-Weltrekordzelle des National Renewable Energy Laboratory (NREL) und der besten CdTe-IFK-Zelle.....	12
Tabelle 2.2: Deutungsversuche zur Defektchemie des A-Zentrums.....	19
Tabelle 3.1: Zusammenfassung der möglichen Übergänge und der Einfluss der Variation der Messparameter auf die detektierten Energien und Intensitäten der Übergänge.....	26
Tabelle 5.1: Die energetischen Positionen und Bezeichnungen der in der unbehandelten Probe beobachteten Übergänge nach einer Gaußanpassung im Vergleich mit Literaturdaten (a: [CON06] bei 10 K an polykristallinem Material, b: [HAL00], c: [SHI98a] jeweils bei 4 K an einkristallinem Material gemessen).....	40
Tabelle 5.2: Zusammenfassung der Daten für die energetischen Positionen E und Halbwertsbreiten FWHM der betrachteten Proben entsprechend der Gaußanpassungen.....	54
Tabelle 5.3: Leerlaufspannung V_{OC} , Kurzschlussstromdichte J_{SC} , Füllfaktor FF und Wirkungsgrad η der betrachteten Proben.....	56
Tabelle 5.4: Wirkungsgrad η , Phononenkopplungsparameter PCP und die relative Intensität des A-Zentrum-Maximums A_{max} der betrachteten Proben.....	57
Tabelle 6.1: Kenndaten der Solarzellen, die aus implantierten Proben prozessiert wurden im Vergleich mit Standardproben bei verschiedenen Absorberschichtdicken.....	74
Tabelle 7.1: Vergleich der Mittelwerte und Standardabweichungen von Solarzellenkenndaten die aus CdTe-Schichten hergestellt wurden denen unterschiedliche Mengen an zusätzlichem Cadmium oder Tellur beigemischt wurden.....	91

Publikationen

M. Hädrich, C. Kraft, C. Löffler, H. Metzner, U. Reislöhner, W. Witthuhn, *Pathways to thin absorbers in CdTe solar cells*, Thin Solid Films 517 (2009) 2282-2285.

M. Hädrich, C. Kraft, H. Metzner, U. Reislöhner, C. Löffler, W. Witthuhn, *Formation of $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ at the p-n junction of CdS-CdTe solar cells*, Physica Status Solidi C 6, No. 5, 1257-1260 (2009).

C. Kraft, H. Metzner, M. Hädrich, U. Reislöhner, P. Schley, G. Gobsch, R. Goldhahn, *Comprehensive photoluminescence study of chlorine activated polycrystalline cadmium telluride layers*, Journal of Applied Physics 108 (2010) 124503.

M. Hädrich, C. Heisler, U. Reislöhner, C. Kraft, H. Metzner, *Back contact formation in thin cadmium telluride solar cells*, Thin Solid Films 519 (2010) 7156.

C. Kraft, M. Hädrich, H. Metzner, U. Reislöhner, P. Schley, R. Goldhahn, *Investigation of the excitonic luminescence band of CdTe solar cells by photoluminescence and photoluminescence excitation spectroscopy*, Thin Solid Films 519 (2011), 7173.

C. Kraft, A. Brömel, S. Schönherr, M. Hädrich, U. Reislöhner, P. Schley, G. Gobsch, R. Goldhahn, W. Wesch, H. Metzner, *Phosphorus implanted cadmium telluride solar cells*, Thin Solid Films 519 (2011) 7153.

M. Hädrich, H. Metzner, U. Reislöhner, C. Kraft, *Modelling the quantum efficiency of cadmium telluride solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 887.

Konferenzen

16th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC 16)

Berlin, Deutschland, 15-19 September 2008

Posterpräsentation: *Formation of $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ at the p-n junction of CdS-CdTe solar cells*

E-MRS (European Material Research Society) 2010 Spring Meeting

Strasbourg, Frankreich, 7-11 Juni 2010

Posterpräsentation: *Investigation of the excitonic luminescence band of CdTe solar cells by photoluminescence and photoluminescence excitation spectroscopy*

Vortrag: *Phosphorus implanted cadmium telluride solar cells*

Dankeschön

Der Inhalt dieser Arbeit ist nicht von alleine entstanden und ich kann (und muss glücklicherweise auch) nicht behaupten, allein mein eigenes Zutun hätte die hier vorliegenden Seiten mit „Leben“ erfüllt. Dafür war auch ein Umfeld erforderlich, das mir nicht nur die Arbeit an meiner Dissertation am Institut für Festkörperphysik ermöglicht, sondern mich auch stets mit anderen, essentiellen Dingen des Lebens versorgt hat. Für all die Ablenkung und Beschäftigung, die Diskussionen und Konversationen, die guten Ideen, Erleuchtungen und Geistesblitze, Vorschläge, Hinweise, Ratschläge und Tipps, für die tiefen Philosophien und flachen Witze und die unzähligen hier ungenannten kleinen Hilfen möchte ich mich bedanken.

Und zwar speziell bei Professor Wolfgang Witthuhn, der mir nach meiner Diplomarbeit die Möglichkeit geboten hat, am IFK zu promovieren und Prof. Ronning, der nach dem Ruhestand von Herrn Witthuhn die Gruppe weitergeführt hat. Auch bei Herrn Professor Wesch möchte ich mich bedanken, der sich gerne bereit erklärt hat, das Erstgutachten zu übernehmen.

Außerdem möchte ich den Kollegen außerhalb von Jena für ihre Hilfe danken. Das sind speziell Rüdiger Goldhahn und Pascal Schley, die mir bei den endlosen Messungen im wunderschönen Ilmenau stets freundlich und kompetent zur Seite standen, und mich davon überzeugen konnte, dass Ilmenau eine sehr schöne kleine Stadt ist, wenn ich auch aufgrund des ausschweifenden Laboraufenthaltes wenig davon mitbekommen habe.

Aber zurück nach Jena. Hier ist es nämlich auch sehr schön, vor allem, wenn man das Glück hat, in einer Arbeitsgruppe zu arbeiten, die einem die Atmosphäre bietet, wie ich sie in den letzten Jahren erleben durfte. Vielen Dank für die Zusammenarbeit an Mathias Hädrich, der mich schon hervorragend in meiner Diplomarbeit geleitet hat und mir auch als dreifacher Vater ein Vorbild ist, an meine Mitstreiter Michael Oertel und Jakob Haarstrich für anregende fachliche und manchmal auch weniger fachliche Diskussionen, an die Frohnatur Christoph Heisler, der sich nun zunehmend in seine Rolle als Doktorand einlebt und mit dem die Zusammenarbeit immer Spaß macht, Dank an all die fleißigen Diplomanden Anika, Anja, Charlotte und Sven (hier könnte ich nochmal Christoph nennen, aber wir wollen es mal nicht übertreiben) und Dank an Udo Reislöhner, die stets kritische Stimme, die einen vieles nochmal mit einem anderen Licht beleuchten lässt.

Natürlich gilt mein Dank auch den weniger vordergründigen Mitarbeitern Frank Jehn, Uli Barth, Gerald Lenk und Carmen Voigt die mir durch ihre technische Kompetenz stets mit Rat und Tat zur Seite standen wenn ich sie brauchte und der Crew der technischen Betriebseinheit der Fakultät

unter Peter Hanse, Peter Engelhardt, Andreas Rose und Stefan Laukner, die alle einen großen Anteil beim Bau einer so komplexen Anlage wie CaTDoC hatten. Auch Anja Mittelstädt und Uta Bornkessel (die mittlerweile ihren wohl verdienten Ruhestand angetreten hat) waren immer eine große Hilfe, wenn es um gewisse organisatorische Probleme oder Sorgen mit dem Computer ging. Meine ganz besondere Dankbarkeit möchte ich gegenüber Heiner Metzner ausdrücken, der mir immer wenn ich ihn brauchte eine große Hilfe war. Ich weiß nicht, wie er es immer wieder geschafft hat, mich mit seiner nimmermüden fachlichen Beharrlichkeit und doch stets mit einer Seelenruhe ausgestattet auf die richtigen Lösungen für so manches Problem zu bringen. Selbstverständlich gab es auch ein Leben neben dem Leben an der Uni, das mich daran erinnert hat, wofür das Leben eigentlich da ist. Für all die Ablenkung und seelisch-moralische Unterstützung die mir geboten wurde, möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich unvermeidlicherweise auch gelegentlich mal mit anderen Problemen konfrontiert hat, wofür ich tatsächlich sehr dankbar bin (wirklich!). Danke an meine Freunde, die mir gezeigt haben, wie die Welt da draußen sonst noch so aussieht und mit denen man tatsächlich mal fachlich werden, einen zünftigen Sprint auf die Berge laufen oder seine Zeit mit sinnlosen Spielen vergeuden konnte (ja, ich meine euch, Moritz, Wolfi und Tommy).

Vor allem danke ich hier meiner lieben Frau Anke, die selber oft genug alles Mögliche um die Ohren hatte und es trotzdem geschafft hat, für mich da zu sein. Mit ihr macht alles viel mehr Spaß. Nun wird ihr Bauch dicker und dicker und mit meinem Dank an unseren demnächst das Licht der Welt erblickenden Nachwuchs, dessen anstehende Geburt mir einen willkommenen Anlass gegeben hat, diese Arbeit endlich zu einem Abschluss zu bringen, möchte ich hier enden. Danke, mein kleiner Nachkomme, dass du mir vor Augen hältst, dass es Wichtigeres im Leben gibt, als Arbeit.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehende aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Dr. Pascal Schley und Prof. Dr. Rüdiger Goldhahn (TU Ilmenau bzw. OVG-Universität Magdeburg) halfen bei der Bedienung des PL-Messplatzes und der Messung der PL vieler in dieser Arbeit verwendeter Proben.
2. Sven Schönherr (IFK Jena) führte CV-Messungen an einzelnen Proben durch, die in dieser Arbeit vorgestellt werden.
3. Viele der hier vorgestellten Proben wurden von Anika Brömel und Anja Harpf im Rahmen ihrer Diplomarbeiten hergestellt und präpariert. Andere Proben wurden zusammen mit Dr. Mathias Hädrich hergestellt.
4. U. Barth, F. Jehn und G. Lenk (IFK Jena) unterstützten mich bei der Bedienung des institutseigenen Beschleunigers ROMEO zur Ionenimplantation der Proben.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- oder Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für die Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Prüfungsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena,

Christian Kraft

Lebenslauf

Persönliche Daten

Christian Kraft

geboren am: 01. September 1982
geboren in: Berlin/Staaken

Schul Ausbildung

1989-1995 Grundschule Friedrich Wolf, Potsdam
1995-2002 Espengrund-Gymnasium, Potsdam, Abitur

Studium

2002-2007 Friedrich-Schiller-Universität, Jena
WS 02/03- SS 04 Grundstudium, Vordiplom
WS 04/05- SS 06 Hauptstudium
Spezialgebiet: Festkörper-/Halbleiterphysik
WS 06/07- SS 07 Diplomarbeit: „Untersuchungen an CdTe-Dünnschichtsolarzellen mit unterschiedlichen transparenten Frontkontakten“
Nov. 2007: Abschluss Diplom Physiker

Berufliche Tätigkeit

seit Dez. 2007

Friedrich-Schiller-Universität, Jena
wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik
der Physikalisch-Astronomischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität
Jena

Jena,

Christian Kraft